



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

TÍTULO DE LA TESIS

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
Físico

PRESENTA:

Jonathan Alexis Urrutia Anguiano

TUTOR:

Dr. Alejandro Reyes Coronado

México, Cd. de México, YYYY



Índice general

Introducción	1
1. Teoría	7
1.1. Ecuaciones de Maxwell y fórmulas de Fresnel	7
1.2. Solución de Mie	14
1.2.1. Solución a la ecuación de onda con simetría esférica	16
1.3. Respuesta electromagnética de materiales plasmónicos	26
1.3.1. Modelo de Drude-Sommerfeld	26
1.3.2. Corrección por tamaño para partículas esféricas	28
1.3.3. Plasmones	30
1.4. Modelo de esparcimiento coherente	40
1.4.1. Monocapa suspendida en el espacio libre	41
1.4.2. Monocapa sobre un sustrato	46
2. Resultados numéricos	51
2.1. Resultados con el modelo de Drude-Sommerfeld	51
2.1.1. Reflectancia de una monocapa suspendida en aire	52
2.1.2. Reflectancia y transmitancia de una monocapa soportada sobre un sustrato en configuración de reflexión total atenuada	54
2.2. Resultados con materiales reales: Au y Ag	63

ÍNDICE GENERAL

3. Comparación con sensores comerciales	77
3.1. Aquí no sé cómo dividirlo	77
3.2. CSM vs. Experimento	77
3.2.1. Subsección	77
3.2.2. Discusión y análisis de resultados	78
Índice alfabético	85

Introducción

Presentación

 Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Objetivo

Este trabajo tiene por objetivo ... Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetuer adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Motivación

Las propiedades físicas de los materiales dependen en general del tamaño del sistema [1], por ejemplo, a escala nanométrica —de 1 a 100 nm [1]—, la respuesta electromagnética (EM) de bulto de los metales es menos relevante que los efectos de superficie [2]. La *nanoplasmónica* estudia la respuesta EM a esta escala y el interés en su estudio se ha renovado debido a las

ÍNDICE GENERAL

posibles aplicaciones que emplean las resonancias plasmónicas de superficie (Surface Plasmon Resonances, SPRs). Áreas como la espectroscopía [3], el sensado [4], la litografía [5], y la biología y medicina [4], son ejemplos del creciente interés en la nanoplasmónica.

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones en un material metálico, resultado del acoplamiento con la radiación EM a las frecuencias donde ocurren las SPRs [5]. La clasificación de los plasmones comprende dos tipos: propagantes y localizados. Cuando los plasmones se propagan a lo largo de una interfaz plana entre un medio dieléctrico y uno metálico se denomina *plasmón-polaritón de superficie* (Surface Plasmon Polariton, SPP) [6]. Si el plasmon, en cambio, se encuentra en la superficie de una partícula metálica, de tamaño finito, se le conoce como *resonancia de plasmón de superficie localizado* (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) [6].

En el área de biosensores se emplean las SPRs por la respuesta que tienen ante cambios del índice de refracción de la matriz [7], que es el medio que rodea la estructura metálica. Los sensores comerciales se caracterizan por el uso de SPPs en una configuración de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflection, ATR), en donde el índice de refracción del medio donde incide la luz que ilumina a la estructura metálica es mayor al de la matriz (ver Fig. 1). Las mediciones de reflectancia, en un sistema en configuración ATR, presentan mínimos para determinadas combinaciones de ángulos de incidencia θ_i y longitud de onda λ [8]. Los sensores basados en las LSPRs se han propuesto como mejora sobre los sensores comerciales, ya que estos son al menos un orden de magnitud más sensibles a cambios de índice de refracción de la matriz que los sensores basados en SPPs [4, 7].

En el 2009 se publicó un artículo [7] en el que se propone un sistema bidimensional de NPs cilíndricas de oro, colocadas en arreglos periódicos, para la mejora en resolución del biosensado; las dimensiones de los nanocilindros y el parámetro de red del arreglo son menores que la longitud de onda con la que se ilumina el arreglo [7]. En el artículo se reportó un modo plasmónico distinto a los modos normales de las NPs individuales, que permite el sensado del índice de refracción de la matriz. En el 2018 se publicó que este modo es una respuesta colectiva del arreglo periódico [8] y depende del parámetro de red.

En la Fig. 2a) se presentan los resultados de reflectancia en ATR, como función de la longitud de onda λ para distintos ángulos de incidencia θ_i , obtenidos mediante una simulación numérica para un arreglo cuadrado de nanocilindros, considerados como nanoesferoides, al emplear una modificación del modelo de Maxwell Garnett [9] —que es una teoría de medio efectivo¹— para la función dieléctrica efectiva de la monocapa $\varepsilon(\omega) = n^2(\omega)$. En la Fig. 2b) se grafica la relación de dispersión (energía de la onda incidente como función de la proyección perpendi-

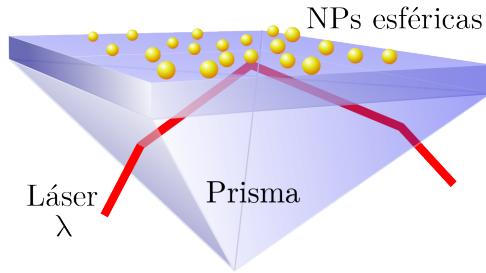


Fig. 1: Arreglo de NPs esféricas iluminado por un haz de longitud de onda λ a un ángulo de incidencia θ_i , en configuración ATR

¹Proceso de homogenización en donde se sustituye el medio heterogéneo por un medio continuo equivalente. Este proceso se basa en la respuesta promedio del medio original cuando la longitud de onda de la luz incidente es grande en comparación a las dimensiones del sistema [10].

cular al sustrato del vector de onda) calculada numéricamente del arreglo simulado en la Fig. 2a). En la Fig. 2c) se grafican los resultados experimentales de los parámetros elipsométricos² Ψ y Δ como función de λ para un arreglo de NPs cilíndricas en un arreglo cuadrado y ordenado.

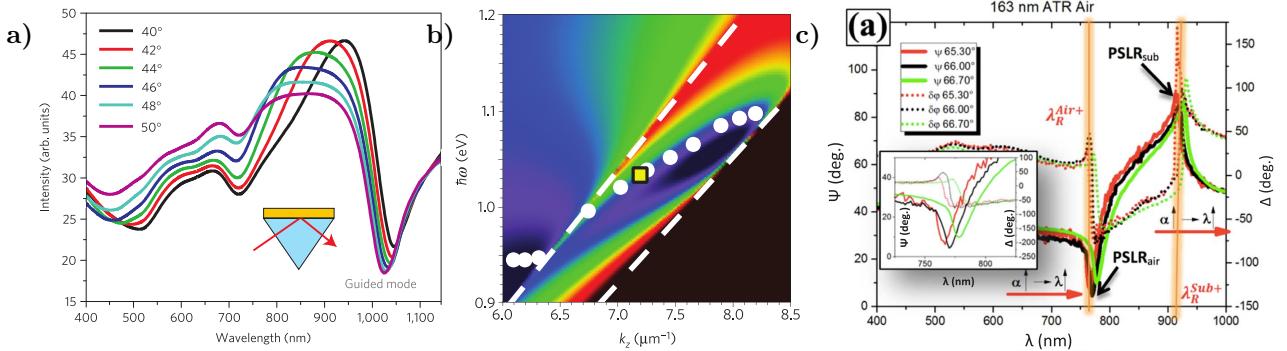


Fig. 2: a) Gráfica de la reflectancia para un sistema periódico cuadrado de nanocilíndros de oro en ATR como función de la longitud de onda λ , para distintos ángulos de incidencia; y b) gráfica de la relación de dispersión del arreglo (extraídas de [7]). c) Gráfica de los parámetros elipsométricos (extraída de [8]) de un sistema de nanocilindros en un arreglo cuadrado periódico, en configuración ATR, en función de λ . Las dimensiones de los nanocilindros en a,b) son 360 nm de largo, 25 nm de diámetro y una separación de 60 nm entre ellos; los nanocilíndros están inmersos en una matriz de aire ($n = 1$), sobre un sustrato de vidrio ($n = 1.5$). Las dimensiones de los nanocilindros en c) son 163 nm de largo, y un parámetro de red de 320 nm; la matriz y el sustrado empleados son los mismos que en a) y b).

En la Fig. 2a) se observan las resonancias plasmónicas típicas de NPs individuales (resonancia dipolar alrededor de 720 nm y cuadrupolar alrededor de 500 nm). Adicionalmente, se observa una excitación a energía más baja que la del modo dipolar, por lo que no puede ser una resonancia de NP individual y por tanto debe corresponder a un modo colectivo, denominado *modo guiado* en [7]. El modo guiado se encuentra alrededor de los 1,000 nm y sufre un corrimiento al azul conforme el ángulo de incidencia aumenta. En la Fig. 2b) se grafica la relación de dispersión del modo guiado, donde los puntos blancos corresponden a los mínimos en la reflectancia alrededor de los 1,000 nm de la Fig. 2a) del modo guiado. Las líneas punteadas en la Fig. 2b) corresponden a los ángulos críticos de las interfaces del medio efectivo simulado con el aire (línea izquierda superior) y con el sustrato (línea derecha inferior); la región oscura debajo de la línea punteada inferior derecha representa las combinaciones de energía y vector de onda sin sentido físico. En la Fig. 2c) se muestran dos modos distintos a las resonancias plasmónicas de las NPs individuales llamados *resonancia de red del plasmón de superficie* (Plasmon Surface Lattice Resonance, PSLR) [8] y marcados por las dos líneas naranjas verticales. Las PSLRs se asocian a ondas que se propagan a lo largo de la interfaz; en la Fig. 2c) la excitación a 900 nm corresponde a una onda propagante a lo largo de la interfaz sobre el sustrato, mientras que la excitación a 760 nm lo hace sobre la matriz [8]. Las PSLRs dependen del ángulo de incidencia y de la periodicidad del arreglo [8].

Planteamiento del problema

Las ventajas de un sistema ordenado como sensor son la posibilidad de ajuste del parámetro de red del sistema para optimizar la medición del sensor a la muestra, así como su posible

² $R_s/R_p = \tan \Psi e^{i\Delta}$, con R_p la reflectancia en polarización p y R_s la reflectancia en polarización s [8].

ÍNDICE GENERAL

compatibilidad con equipos comerciales actuales [7]. Sin embargo, la fabricación de arreglos ordenados de NPs presenta una complicación técnica de alto costo y largo tiempo de producción, por lo que se propone el uso de un arreglo bidimensional desordenado de NPs esféricas que presente una respuesta colectiva semejante a la reportada en [7] y [8]. Se ha observado que la respuesta colectiva en un arreglo desordenado también es sintonizable según las propiedades de las NPs empleadas, por lo que su uso en sensado no sólo cuenta con las ventajas de los sensores propuestos en [7] y [8], sino también una reducción en los precios y tiempos de producción.

Metodología

Para caracterizar la respuesta óptica de un arreglo bidimensional desordenado de NPs esféricas plasmónicas se emplea el modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) [11], el cual proporciona expresiones analíticas para los coeficientes de amplitud de reflexión y de transmisión para una monocapa de NPs esféricas, idénticas, y desordenadas. Las expresiones dadas por el CSM dependen de las componentes de la matriz de esparcimiento empleada en la solución de Mie —que resuelve los campos EMs esparcidos por una esfera iluminada por una onda plana [12]—, así como la respuesta EM del material que conforma las partículas esféricas de la monocapa: la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$. Para caracterizar una excitación equivalente a la PSLR estudiada en [7] y [8], es decir, una respuesta colectiva apta para el biosensado, se calcula la reflectancia y transmitancia del sistema monocapa mediante los coeficientes de amplitud del CSM.

Dado que el CSM emplea la respuesta EM del material que conforma a las NPs del arreglo, primero se consideró un modelo simple para caracterizar la respuesta de electrones libres dado por el modelo de Drude-Sommerfeld [3] y, posteriormente, considerando materiales más realistas, se emplearon funciones dieléctricas para el oro y la plata obtenidas de forma experimental [13], mostrados en la siguiente sección. Despues, se presenta la solución de Mie, que resuelve las ecuaciones de Maxwell para una partícula esférica, empleando la matriz de esparcimiento que relaciona los campos EMs esparcidos por la esfera con los campos EMs incidentes. Por último, se presenta la deducción del CSM.

Contribuciones

La principal contribución de este trabajo es Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Estructura de la tesis

Este trabajo está dividido en XX capítulos. Al principio se encuentra

Finalmente se encuentra la parte de

Capítulo 1

Teoría

En este capítulo se estudia la interacción de la luz con la materia, caracterizada por una función dieléctrica dependiente de la frecuencia, que se modifica según el tamaño y la geometría del objeto. En la primera sección se presentan la solución de ondas planas a las ecuaciones de Maxwell y las condiciones que se imponen a los campos electromagnéticos (EMs) al propagarse a través de un medio homogéneo, lineal e isótropo, y al cruzar una interfaz arbitraria a otro medio con las mismas características, así como el caso particular de la reflexión y transmisión de una onda plana al cruzar una interfaz plana, que deviene en las fórmulas de Fresnel. En la segunda sección se presenta la solución de Mie, que consiste en la solución al problema de absorción y esparcimiento de luz debido a una partícula esférica de tamaño y material arbitrario al ser iluminada por una onda plana, dando como resultado los campos EMs esparcidos por la partícula. En la tercera sección se presenta el modelo de Drude-Sommerfeld como respuesta EMs de materiales plasmónicos mediante la función dieléctrica, así como un método para ajustar las mediciones experimentales de la función dieléctrica y poder hacer la corrección de tamaño para partículas esféricas *pequeñas*; asimismo se definen los plasmones, acoplamiento de la luz con los electrones libres de un material, al considerar materiales cuya respuesta EM es descrita por el modelo de Drude-Sommerfeld, así como el caso para materiales más realistas. Finalmente, en la cuarta sección, se presenta la respuesta EM de una monocapa de partículas esféricas idénticas, descrita por el modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) en donde se calculan los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión para un sistema que considere una monocapa de NPs esféricas idénticas, inmersa en un medio dieléctrico (denominado matriz) y soportada por un sustrato dieléctrico.

1.1. Ecuaciones de Maxwell y fórmulas de Fresnel

Las ecuaciones de Maxwell en su forma diferencial están dadas por las expresiones [14]

1. TEORÍA

Ecuaciones de Maxwell en el sistema internacional de unidades

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{tot}}{\varepsilon_0}, \quad (\text{Ley de Gauss eléctrica}) \quad (1.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{Ley de Gauss magnética}) \quad (1.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{Ley de Faraday-Lenz}) \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_{tot} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (\text{Ley de Ampère-Maxwell}) \quad (1.1d)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico; \mathbf{B} , el campo magnético; ρ_{tot} es la densidad volumétrica de carga total y \mathbf{J}_{tot} , la densidad volumétrica de corriente total; ε_0 , la permitividad eléctrica del vacío y μ_0 , la permeabilidad magnética del vacío.

Al desacoplar las ecuaciones de Maxwell, los campos EMs obedecen la ecuación de onda [15], que al emplear la transformada Fourier¹ y considerar una región del espacio sin fuentes ($\rho_{tot} = 0$ y $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{0}$), se obtiene la ecuación de Helmholtz para \mathbf{E} y \mathbf{B} [14]

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (1.2a) \qquad \nabla^2 \mathbf{B} + k^2 \mathbf{B} = \mathbf{0}. \quad (1.2b)$$

Una de las soluciones a la ecuación de Helmholtz para los campos EMs son las ondas planas, es decir, que los campos EMs son de la forma [16]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.3a) \qquad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.3b)$$

en donde \mathbf{E}_0 y \mathbf{B}_0 representan las amplitudes de los campos EMs, \mathbf{k} es el vector de onda y ω es la frecuencia angular; la triada de vectores $\{\mathbf{k}, \mathbf{E}, \mathbf{B}\}$ constituye una base ortogonal derecha en el vacío [14]. Para un medio material caracterizado por una función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ y una permeabilidad magnética μ , se define el índice de refracción del medio $n(\omega)$ como

Índice de refracción

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\mu \varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0 \mu_0}}. \quad (1.4)$$

Tanto $n(\omega)$, como $\varepsilon(\omega)$ y μ se determinan de forma experimental y son, en general, cantidades complejas. Para que las ondas planas sean solución de las ecuaciones de Maxwell, se impone la relación de dispersión, que fuerza a la magnitud del vector de onda k y la frecuencia angular ω a obedecer la expresión

Relación de dispersión

$$k(\omega) = \frac{\omega}{c} n(\omega) \quad (1.5)$$

en donde $c = \sqrt{1/\varepsilon_0 \mu_0}$ es la velocidad de la luz.

¹ $\mathcal{F}[f(\mathbf{r}, \omega)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} dt$, con \mathbf{k} una función de ω . La transformada de Fourier inversa es entonces $\mathcal{F}^{-1}[f(\mathbf{r}, t)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\omega$.

A partir de las ecuaciones de Maxwell se construye el teorema de conservación de la energía [14], escrito en términos del vector de Poynting \mathbf{S} , que corresponde al flujo de energía EM por unidad de tiempo y unidad de área. Al considerar campos EMs de la forma de ondas planas [Ec. (1.3)], el vector de Poynting es

Vector de Poynting considerando ondas planas

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}^*, \quad (1.6)$$

en donde $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ es el campo H y $*$ corresponde a la operación complejo conjugado [15].

Las ecuaciones de Maxwell imponen condiciones a la frontera sobre los campos EMs cuando estos cruzan la frontera entre dos medios distintos, denominada interfaz. En la Fig. 1.1 se muestra la interfaz entre dos medios arbitrarios caracterizados por la función dieléctrica ε_i y la permeabilidad magnética μ_i , con $i = 1, 2$ dependiendo del medio. Para deducir las condiciones a la frontera de los campos EMs sobre la interfaz, con vector normal $\hat{\mathbf{u}}$, se evalúan los campos EMs en un cilindro con caras de área A y altura δ [ver Fig. 1.1a)], así como en un circuito de largo l y altura δ [ver Fig. 1.1b)]. Al considerar el límite $\delta \rightarrow 0$, evaluando los campos EMs sobre la interfaz, la ausencia de fuentes externas ($\sigma_{ext} = 0$ y $\mathbf{K}_{ext} = \mathbf{0}$) y que los medios que conforman a la interfaz son lineales, homogéneos e isótropos, los campos EMs obedecen las expresiones [14]

Condiciones de frontera de los campos EMs sin fuentes externas

$$\varepsilon_1 E_1^\perp - \varepsilon_2 E_2^\perp = 0, \quad (1.7a)$$

$$\mathbf{E}_1^\parallel - \mathbf{E}_2^\parallel = \mathbf{0}, \quad (1.7b)$$

$$B_1^\perp - B_2^\perp = 0, \quad (1.7c)$$

$$\frac{\mathbf{B}_1^\parallel}{\mu_1} - \frac{\mathbf{B}_2^\parallel}{\mu_2} = \mathbf{0}. \quad (1.7d)$$

donde \perp corresponde a la componente perpendicular a la interfaz y \parallel , a la paralela.

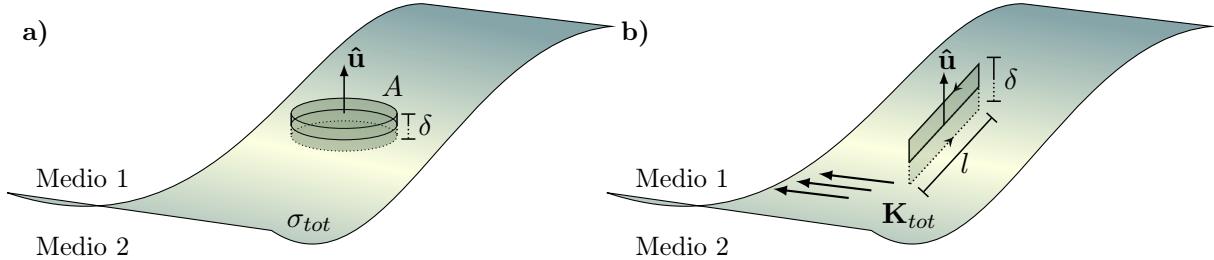


Fig. 1.1: Esquema de una interfaz entre dos medios distintos y arbitrarios con a) una densidad de carga superficial σ_{tot} y b) una densidad de corriente superficial \mathbf{K}_{tot} . Los campos EMs son evaluados en a) en el cilindro de área A y altura $\delta \rightarrow 0$ y en b) en el circuito de largo l y altura $\delta \rightarrow 0$. En ambas figuras el vector normal a la superficie es $\hat{\mathbf{u}}$.

Cuando una onda plana [Ec. (1.3)] incide sobre la interfaz entre dos medios lineales, homogéneos e isótropos, ésta se descompone en una onda plana reflejada y una transmitida. Al describir el medio de incidencia y de transmisión por su índice de refracción n_i y n_t , respectivamente, e imponer las condiciones a la frontera del los campos EMs [Ecs. (1.7)], válidas para todo tiempo y todo punto en la interfaz, las fases de las tres ondas son iguales, por lo que se cumple

1. TEORÍA

Ley de la reflexión y ley de Snell

$$\theta_i = \theta_r \quad (1.8)$$

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t, \quad (1.9)$$

en donde θ_i es el ángulo de incidencia; θ_r , el de reflexión y θ_t , el de transmisión; los tres medidos respecto la dirección normal a la interfaz. La Ec. (1.8) es la llamada ley de la reflexión, mientras que la Ec. (1.9) es conocida como la ley de Snell², que determinan la dirección de propagación de las ondas planas reflejada y el transmitida.

Los coeficientes de amplitud de reflexión r y de transmisión t se definen como el cociente de las amplitudes del campo eléctrico reflejado E^r , o transmitido E^t , entre el campo eléctrico incidente E^i . El valor de los coeficientes de amplitud r y t depende de la polarización del campo eléctrico incidente, es decir, de la dirección en la que \mathbf{E}^i oscila respecto al plano definido por el vector normal a la interfaz y la dirección de propagación de la onda plana incidente, denominado plano de incidencia. En la Fig. 1.2 se muestra una onda plana que se propaga en el medio de incidencia (con índice de refracción n_i) en la dirección \mathbf{k}^i , e incide en la interfaz a un ángulo θ_i respecto al vector normal a la interfaz. La onda plana se refleja con un ángulo $\theta_r = \theta_i$ y se propaga en una dirección \mathbf{k}^r , y se refracta en un ángulo θ_t , dado por la Ec. (1.9), y se propaga en una dirección \mathbf{k}^t . En la Fig. 1.2a) el campo eléctrico oscila en dirección perpendicular al plano de incidencia, por lo que se le denomina polarización *s* (del alemán *senkrecht*), mientras que en la Fig. 1.2b) el campo eléctrico oscila paralelo al plano de incidencia, por lo que se le denomina polarización *p* (del alemán *parallel*).

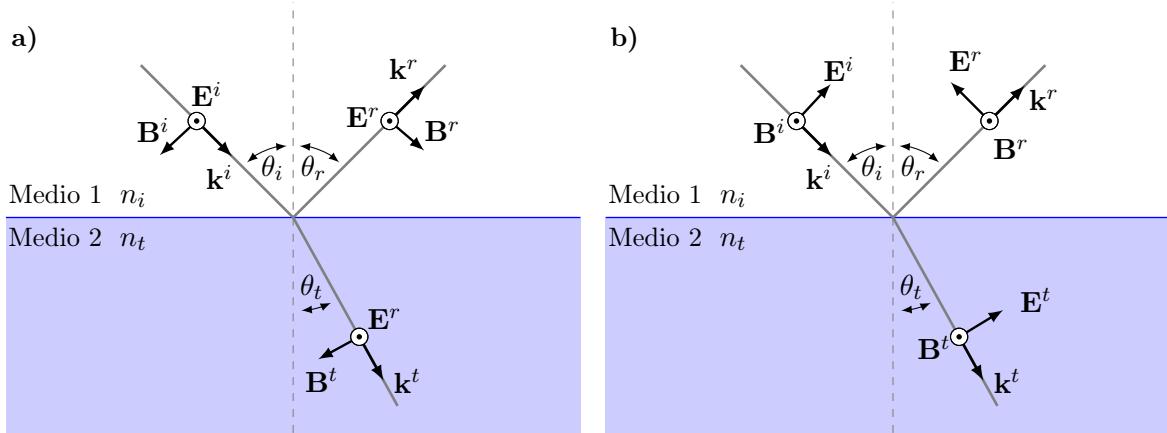


Fig. 1.2: Esquema de una onda plana en polarización a) *s* y b) *p* que se propaga en una dirección \mathbf{k}^i e incide con un ángulo de incidencia θ_i en una interfaz plana entre dos medio lineales, homogéneos e isotropos, donde el medio de incidencia tiene un índice de refracción n_i y el de transmisión n_t . El vector de onda reflejado forma un ángulo $\theta_r = \theta_i$ con la dirección normal a la interfaz, dado por la ley de reflexión [Ec. (1.8)] y el vector de onda transmitido se propaga con un ángulo θ_t dado por la ley de Snell [Ec. (1.9)]. En el esquema se asume que la orientación de los campos EMs incidentes (\mathbf{E}^i , \mathbf{B}^i) se preserva en los campos EMs reflejados (\mathbf{E}^r , \mathbf{B}^r) y transmitidos (\mathbf{E}^t , \mathbf{B}^t), es decir, que no hay un cambio de fase de los campos EMs al interactuar con la interfaz.

En polarización *s* el campo eléctrico es perpendicular al plano de incidencia y paralelo a la interfaz por lo que, mediante la Ec. (1.7b), $E^i + E^r = E^t$, en donde se asume que la orientación

²La ley fue nombrada así debido al físico holandés Willebroerd Snellius, aunque investigaciones más recientes indican que el registro más antiguo de esta ley (correctamente formulada) fue en el año 984 en el libro *On the Burning Instruments* del matemático persa Ibn Sahl [17].

del campo eléctrico incidente se preserva tras la reflexión y la transmisión, como se observa en la Fig. 1.2a). Al emplear la continuidad de la componente paralela a la interfaz de \mathbf{B}/μ [Ec. (1.7d)], la relación $E = (c/n)B$, la ley de la reflexión [Ec. (1.8)] y de Snell [Ec. (1.9)], así como considerar medios no magnéticos ($\mu = \mu_0$) se obtienen los coeficientes de amplitud r y t para polarización s , dados por [15]

Coeficientes de amplitud para polarización s

$$r_s = \frac{n_i \cos \theta_i - \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}{n_i \cos \theta_i + \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}, \quad (1.10) \quad t_s = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}. \quad (1.11)$$

Para polarización p el campo eléctrico es paralelo al plano de incidencia, y por tanto perpendicular a la interfaz, como se observa en la Fig. 1.2b), se cumple la relación $E^i \cos \theta_i - E^r \cos \theta_r = E^t \cos \theta_t$ por la Ec. (1.7b). Al asumir que los campos EMs reflejado y transmitido no tienen una fase respecto a los campos EMs incidentes, y al emplear las Ecs. (1.7d), (1.8) y (1.9), así como la relación $E = (c/n)B$, se calculan los coeficientes de amplitud r y t para polarización p y medio s no magnéticos, dados por [15]

Coeficientes de amplitud para polarización p

$$r_p = \frac{n_t^2 \cos \theta_i - n_i \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}{n_t^2 \cos \theta_i + n_i \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}, \quad (1.12) \quad t_p = \frac{2n_i n_t \cos \theta_i}{n_t^2 \cos \theta_i + n_i \sqrt{n_t^2 - n_i^2 \sin^2 \theta_i}}. \quad (1.13)$$

Dado que los coeficientes de amplitud dependen de los índices de refracción de los medios que conforman la interfaz, es posible hacer la distinción entre dos casos al analizar el término dentro de la raíz cuadrada en las Ecs. (1.10)–(1.13): incidencia externa ($n_t > n_i$) e incidencia interna ($n_t < n_i$). En la Fig. 1.3 se grafican los coeficientes de amplitud r (líneas continuas) y t (líneas discontinuas) en función del ángulo de incidencia θ_i para una interfaz de entre aire ($n = 1$) y un medio con un índice de refracción $n = 1.5$, en configuración de incidencia externa [Fig. 1.3a)] e interna [Fig. 1.3b)] para ambas polarizaciones, en donde las líneas azules corresponden a la polarización s y las rojas a p . Dado que para incidencia interna $n_t < n_i$, los coeficientes de amplitud son cantidades complejas, se grafican tanto su parte real, como la imaginaria en la Fig. 1.3b).

En la Fig. 1.3, el coeficiente de amplitud de reflexión r_p [Ec. (1.12)] es igual a cero para el ángulo Brewster θ_B , dado por [15]

$$\tan \theta_B = \frac{n_t}{n_i}, \quad (1.14)$$

tanto para incidencia externa [Fig. 1.3a)], donde $\theta_B \approx 56^\circ$, como para interna [Fig. 1.3b)], donde $\theta_B \approx 33^\circ$. El cambio de signo del coeficiente de reflexión r_p para $\theta_i > \theta_B$ corresponde a un cambio de fase de π radianes del campo eléctrico reflejado respecto al campo eléctrico incidente. De la Ec. (1.14) se deduce que el ángulo de Brewster de incidencia externa θ_B^{ext} es complementario al de incidencia interna θ_B^{int} , es decir, $\theta_B^{ext} + \theta_B^{int} = 90^\circ$, como se observa en las gráficas de la Fig. 1.3. Cuando se considera una configuración de incidencia interna, se cumple la relación $n_i > n_t$,

1. TEORÍA

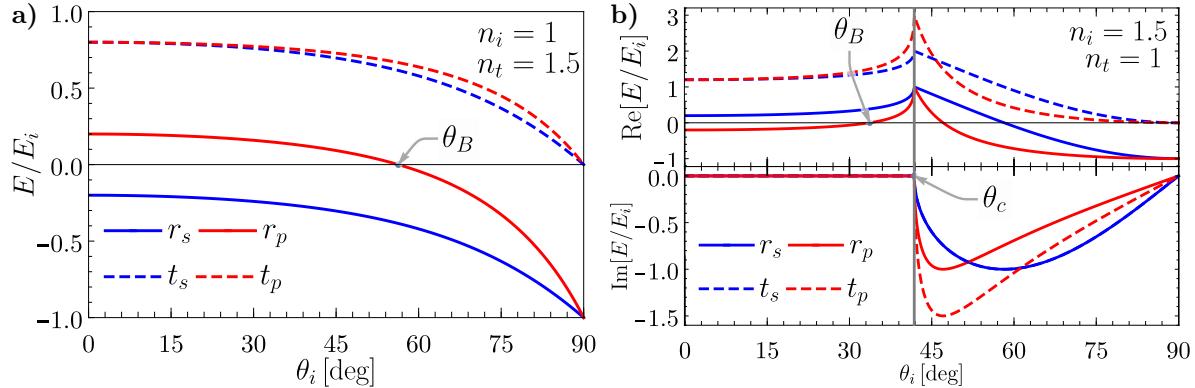


Fig. 1.3: Coeficientes de amplitud r (líneas continuas) y t (líneas discontinuas), en función del ángulo de incidencia θ_i , en configuración de incidencia **a)** externa e **b)** interna para una interfaz entre aire ($n = 1$) y un medio con índice de refracción $n = 1.5$. Los cálculos para polarización s se muestran en azul y para p en rojo; en el caso de incidencia interna, los coeficientes de amplitud son cantidades complejas y se grafica tanto su parte real, como la imaginaria. Se indica la posición tanto el ángulo de Brewster θ_B , como el ángulo crítico θ_c mediante las flechas grises.

por lo que los coeficientes de amplitud [Ecs. (1.10)–(1.13)] son cantidades complejas para ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico θ_c que cumple la expresión [15]

$$\sin \theta_c = \frac{n_t}{n_i}. \quad (1.15)$$

Al sustituir la Ec. (1.15) en la ley de Snell [Ec. (1.9)] se obtiene que $\theta_t = 90^\circ$, por lo que para $\theta_i > \theta_c$ toda la luz es reflejada y no transmitida, es decir, se está en el régimen *reflexión total interna*. En la Fig. 1.3b) se observa que los coeficientes de amplitud son máximos en $\theta_c \approx 41^\circ$ sin embargo, para $\theta_i > \theta_c$, los coeficientes de amplitud [Ecs. (1.10)–(1.13)] son cantidades complejas, lo que indica que los campos eléctricos reflejado y transmitido tienen un desfase, distinto de π radianes, respecto al campo eléctrico incidente.

Para corroborar que toda la luz es reflejada en incidencia interna para $\theta_i > \theta_c$ se considera la conservación de la energía transportada por los campos EMs al cruzar la interfaz. Al emplear vector de Poynting [Ec. (1.6)] y calcular su promedio temporal³, se calcula la irradiancia I [15], dada por

$$I = \langle S \rangle_t = \frac{nc\varepsilon_0}{2} EE^*, \quad (1.16)$$

que corresponde a la energía promedio por unidad de tiempo y unidad de área transportada por los campos EMs en la dirección $\hat{\mathbf{k}}$ [14]. Para calcular la potencia P , definida como energía por unidad de tiempo, transportada por los campos EMs al cruzar la interfaz se multiplica la Ec. (1.16) por la sección transversal de un haz de luz. En la Fig. 1.4 se muestran las secciones transversales de un haz que incide a un ángulo θ_i sobre la interfaz entre dos medios con índice de refracción n_i y n_t , respectivamente. Cuando el haz se refleja, a un ángulo $\theta_r = \theta_i$, y se refracta a un ángulo θ_t , la sección transversal del haz cambia. Si el área de los haces justo en la interfaz es A , mediante la ley de la reflexión [Ec. (1.8)] y la ley de Snell [Ec. (1.9)], la sección transversal del haz incidente y el reflejado es $A \cos \theta_i$, mientras que la del haz transmitido es $A \cos \theta_t$.

³El promedio temporal del vector de Poynting es $\langle \mathbf{S} \rangle_t = (1/\tau) \int_t^{t+\tau} \mathbf{S}(t') dt'$, y para campos EMs tipo ondas planas es $\langle \mathbf{S} \rangle_t = (1/2) \operatorname{Re}[\mathbf{E} \times (\mathbf{B}/\mu)^*]$.

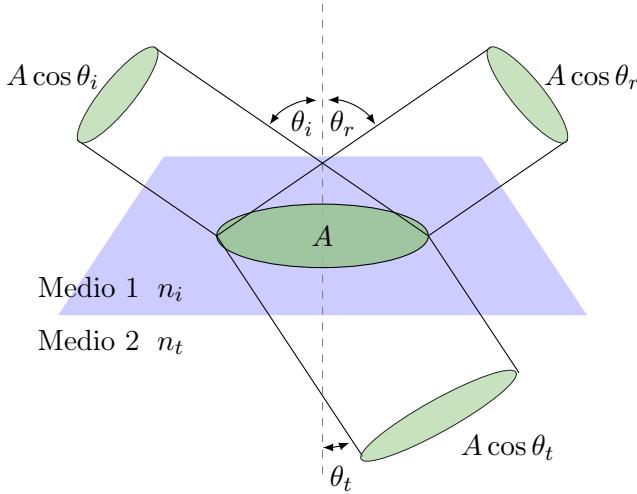


Fig. 1.4: Sección transversal de un haz de luz incidiendo en una interfaz entre dos medios homogéneos e isotropos con índices de refracción n_i y n_t . El haz incide sobre la interfaz a un ángulo de θ_i , se refleja con un ángulo θ_r y se transmite a un ángulo θ_t , calculados mediante las ley de la reflexión y de Snell, respectivamente. El área del haz sobre la interfaz es A , mientras que en los haces, al propagarse, es $A \cos \theta$, en donde θ es el ángulo de propagación respectivo para cada haz.

Al emplear la Ec. (1.16) y multiplicarla por el área de cada uno de los tres haces mostrados en la Fig. 1.4, se obtiene que la energía por unidad de tiempo transportada por cada haz de luz es

$$P = IA \cos \theta = \frac{nc\varepsilon_0}{2} EE^* \cos \theta,$$

en donde el ángulo θ e índice de refracción n toman los valores de θ_i y n_i para el haz incidente y el reflejado, mientras que toma los valores de θ_t y n_t para el haz transmitido. Cuando se normaliza la energía por unidad de tiempo transportada por el haz reflejado y por el haz transmitido, entre la del haz incidente se obtienen las expresiones de la reflectancia R y la transmitancia T [15]

Reflectancia y transmitancia

$$R = rr^*, \quad (1.17) \quad T = \frac{n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t} tt^*, \quad (1.18)$$

en donde r es el coeficiente de amplitud de reflexión y t el de transmisión, dados por las Ecs. (1.10)–(1.13).

En la Fig. 1.5 se grafican la reflectancia (líneas continuas) y transmitancia (líneas discontinuas) en función del ángulo de incidencia θ_i , para la polarización s (en azul) y p (en rojo), de un haz de luz que incide en la interfaz entre aire ($n = 1$) y un medio con índice de refracción $n = 1.5$, para una configuración de incidencia externa [Fig. 1.5a)] e incidencia interna [Fig. 1.5a)].

El ángulo de Brewster θ_B se aprecia en las gráficas de la Fig. 1.5, en donde se observa $R_p = 0$. Asimismo, en la Fig. 1.5b), se observa que para ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico, se cumple que $R_p = R_s = 1$, mientras que $T_s = T_p = 0$, es decir, que toda la luz es reflejada. En la Fig. 1.5 es válida la relación $R + T = 1$ sin embargo, es válida sólo para índices

1. TEORÍA

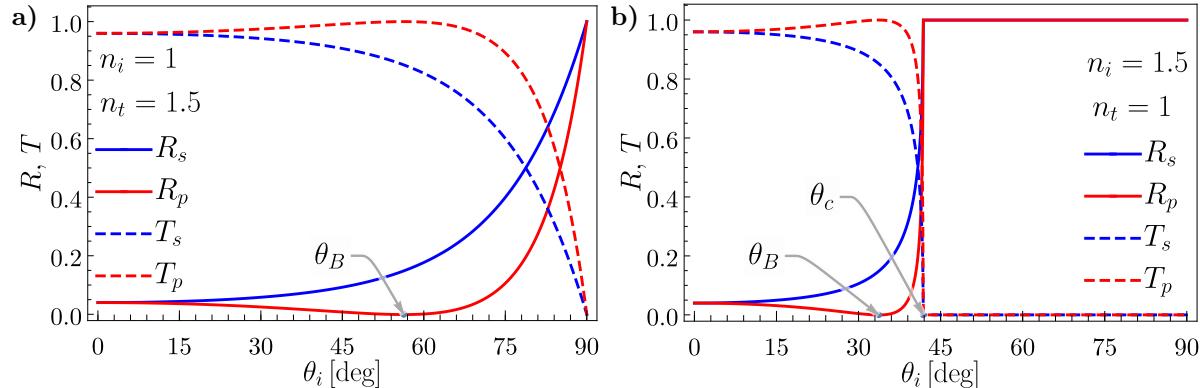


Fig. 1.5: Reflectancia (líneas continuas) y transmitancia (líneas discontinuas), en función del ángulo de incidencia θ_i , en configuración de incidencia a) externa e b) interna para una interfaz entre aire ($n = 1$) y un medio con índice de refracción $n = 1.5$. Los cálculos para polarización s se muestran en azul y para p en rojo. Se indica la posición tanto el ángulo de Brewster θ_B , como el ángulo crítico θ_c mediante las flechas grises.

de refracción $n = \sqrt{\epsilon}$ que sean cantidades reales, pues para medios no magnéticos ($\mu_0 = \mu$), la parte imaginaria de la función dieléctrica $\text{Im}[\epsilon]$ se asocia con la absorción de energía por el material [18]. Cuando la luz se propaga a través de algún medio absorbente, se cumple en general

$$R + T + A = 1,$$

en donde el término A es la energía absorbida por el material, relativa a la energía del haz incidente.

1.2. Solución de Mie

El problema de absorción y esparcimiento de luz por una partícula esférica de tamaño arbitrario fue resuelto por el físico alemán Gustav Mie en 1908 [19]. La solución de Mie consiste en expandir una onda plana, que ilumina a una esfera de tamaño y material arbitrario, en una base de armónicos esféricos vectoriales que representan una base ortogonal, cuyos elementos satisfacen las ecuaciones de Maxwell [12]. Al considerar las condiciones de contorno que satisfacen los campos EMs sobre la superficie de la esfera, se escriben los campos EMs dentro de la partícula y los campos esparcidos por ésta como una serie en la base de los armónicos esféricos vectoriales, cuyos coeficientes corresponden a una expansión multipolar y son conocidos como los coeficientes de Mie [12]. A pesar de que existen publicaciones previas a la de Mie en donde el problema de la absorción y esparcimiento de luz es tratado de forma semejante, el trabajo de Mie destacó debido al desarrollo de relaciones recursivas que facilitan el cálculo numérico y se discute la convergencia de los resultados [20]. El desarrollo de una solución apta para el cálculo numérico permitió que en el artículo de Mie se describieran diez propiedades de la luz al interactuar con suspensiones diluidas de partículas esféricas [19], lo que contribuyó al impacto de su solución sobre el trabajo de otros autores [20]. El desarrollo de la solución de Mie descrito en esta sección se basa principalmente en [12].

Para el estudio del esparcimiento por una partícula arbitraria inmersa en un medio con índice de refracción n_m , denominado matriz, se considera que la partícula es iluminada por una

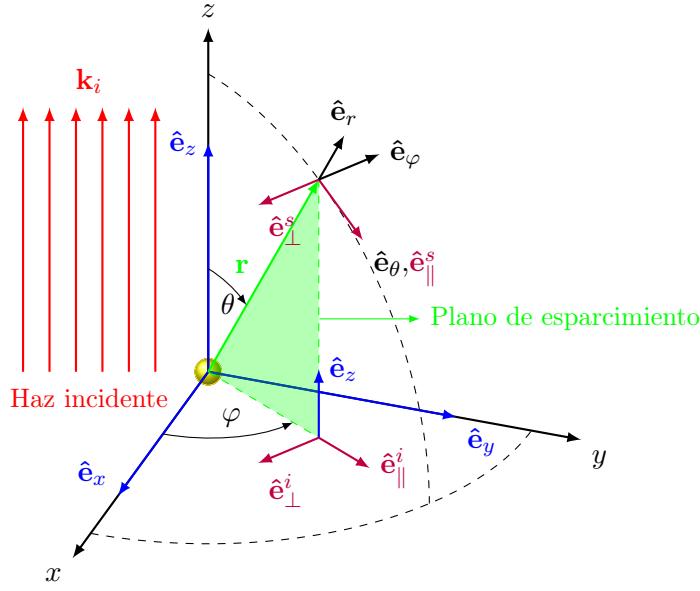


Fig. 1.6: Diagrama del plano de esparcimiento (en verde) definido por el vector \mathbf{r} , posición donde se evalúan los campos EMs, y el vector $\hat{\mathbf{e}}_z$, cuando una onda plana propagándose en dirección z (en rojo) ilumina a una partícula arbitraria. La base cartesiana para vectores se muestra en azul, mientras que la base esférica se muestra en negro. Las direcciones paralelas \parallel y perpendiculares \perp al plano de incidencia para el campo eléctrico incidente, denotado por el subíndice i y el esparcido, denotado por el subíndice s , se muestran en morado; el haz incidente se muestra en rojo.

onda plana con una longitud de onda λ , cuya dirección de propagación define la dirección z , es decir,

$$\mathbf{E}^i = (E_x^i \hat{\mathbf{e}}_x + E_y^i \hat{\mathbf{e}}_y) e^{i(kz - \omega t)}, \quad (1.19)$$

donde $k = 2\pi n_m / \lambda$ es el número de onda. En la Fig. 1.6 se muestra una partícula localizada en el origen, iluminada por una onda plana [Ec. (1.19)] que se propaga en la dirección z . De forma análoga al plano de incidencia, se construye el plano de esparcimiento (en verde en la Fig. 1.6), con el vector de dirección del esparcimiento $\hat{\mathbf{e}}_r$ y la dirección del haz incidente $\hat{\mathbf{e}}_z$, que define las componentes ortogonales \perp y paralelas \parallel de los campos EMs, así como su polarización. Los vectores unitarios perpendicular y paralelo al plano de esparcimiento de la onda incidente, $\hat{\mathbf{e}}_{\perp}^i$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^i$, respectivamente, y de los campos EMs esparcidos $\hat{\mathbf{e}}_{\perp}^s$ y $\hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^s$ están dados por

$$\hat{\mathbf{e}}_{\perp}^i = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi = \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_x - \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_y, \quad (1.20a) \qquad \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^i = \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_x + \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_y, \quad (1.20b)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_{\perp}^s = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi, \quad (1.21a) \qquad \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^s = \hat{\mathbf{e}}_\theta. \quad (1.21b)$$

Al despejar $\hat{\mathbf{e}}_x$ y $\hat{\mathbf{e}}_y$ de las Ecs. (1.20), y reescribirlos en la base de los vectores unitarios en la dirección perpendicular y normal al plano de esparcimiento como $\hat{\mathbf{e}}_x = \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^i + \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^i$, y $\hat{\mathbf{e}}_y = -\cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^i + \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^i$, se obtiene que \mathbf{E}^i [Ec. (1.19)] se puede escribir como

$$\mathbf{E}^i = [(\cos \varphi E_x^i + \sin \varphi E_y^i) \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^i + (\sin \varphi E_x^i - \cos \varphi E_y^i) \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^i] e^{ikz} = E_{\perp}^i \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^i + E_{\parallel}^i \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^i, \quad (1.22)$$

en donde se omite el término de la fase temporal $e^{-i\omega t}$ y la fase espacial e^{ikz} se incluye en los coeficientes E_{\perp}^i y E_{\parallel}^i . Adicionalmente, al considerar para el campo eléctrico esparcido únicamente

1. TEORÍA

los términos que corresponden al campo lejano, es decir, el término con componentes transversales, que decae como r^{-1} y cumple con la relación $kr \ll 1$, el campo esparcido \mathbf{E}^s puede escribirse como [12]

$$\mathbf{E}^s \propto \frac{e^{ikr}}{-ikr} \mathbf{E}_0^s = \frac{e^{ikr}}{-ikr} (E_{\perp}^s \hat{\mathbf{e}}_{\perp}^s + E_{\parallel}^s \hat{\mathbf{e}}_{\parallel}^s), \quad (1.23)$$

en donde \mathbf{E}_0^s es la amplitud del campo esparcido, E_{\perp}^s y E_{\parallel}^s sus componentes en la base de los vectores paralelo y perpendicular al plano de esparcimiento [Ec. (1.21)]. Asimismo, es posible relacionar al campo eléctrico esparcido \mathbf{E}^s por una partícula localizada en el centro de coordenadas [Ec. (1.23)] con el campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i [Ec. (1.22)], mediante el operador de esparcimiento de campo lejano $\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^i, \hat{\mathbf{k}}^s)$ [21]

$$\mathbf{E}^s = \frac{e^{i\mathbf{k}^s \cdot \mathbf{r}}}{r} \mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^i, \hat{\mathbf{k}}^s) \mathbf{E}^i, \quad (1.24)$$

donde \mathbb{F} depende de la dirección de la onda plana incidente $\hat{\mathbf{k}}^i$ y de la dirección del campo eléctrico esparcido $\hat{\mathbf{k}}^s$. Al considerar la forma asintótica del campo eléctrico esparcido [Ec. (1.23)] y su relación con el campo eléctrico incidente [Ec. (1.24)], se pueden relacionar las componentes perpendiculares del campo esparcido y el campo incidente de una onda plana en la base de los vectores perpendiculares y paralelos al plano de incidencia mediante la matriz de esparcimiento \mathbb{S} [12]

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}^s \\ E_{\perp}^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} S_2 & S_3 \\ S_4 & S_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel}^i \\ E_{\perp}^i \end{pmatrix}, \quad (1.25)$$

en donde, de forma general, $S_j = S_j(\theta, \varphi)$, con $j = 1, 2, 3$ y 4 , son funciones complejas, además de que las componentes de la matriz de esparcimiento en la Ec. (1.25) dependen de la geometría de la partícula iluminada por la onda plana.

1.2.1. Solución a la ecuación de onda con simetría esférica

Las ecuaciones de Maxwell, al considerar una región del espacio sin fuentes y campos EMs armónicos en el tiempo, se reescriben como [16]

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (1.26a) \qquad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad (1.26b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad (1.26c) \qquad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\varepsilon(\omega)\mathbf{E}, \quad (1.26d)$$

en donde $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ es el campo H, y la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ y la permeabilidad magnética μ del material son funciones continuas. Al desacoplar las ecuaciones de Maxwell, se concluye que los campos EMs son soluciones a la ecuación de Helmholtz [16]

$$\nabla^2 \mathbf{E} - k^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (1.27a) \qquad \nabla^2 \mathbf{H} - k^2 \mathbf{H} = \mathbf{0}, \quad (1.27b)$$

en donde $k = nk_0$ es la magnitud del vector de onda, n es el índice de refracción en la región del espacio donde se evalúan los campos EMs [Ec. (1.4)] y $k_0 = \omega/c$ es la relación de dispersión en el vacío [Ec. (1.5)].

Se propone un campo vectorial \mathbf{M} tal que [12]

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi), \quad (1.28)$$

donde ψ es una función escalar y \mathbf{r} el vector de posición; dado que \mathbf{M} es el rotacional de $\mathbf{r}\psi$, se cumple que $\nabla \cdot \mathbf{M} = \mathbf{0}$, y que \mathbf{M} y \mathbf{r} son vectores perpendiculares⁴. La ecuación de Helmholtz para \mathbf{M} , dado que el operador laplaciano y el rotacional conmutan⁵, es

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \nabla \mathbf{M} = \nabla \times [\nabla^2(\mathbf{r}\psi) + k^2(\mathbf{r}\psi)],$$

y como $\nabla^2(\mathbf{r}\psi) = 2\nabla\psi + \mathbf{r}\nabla^2\psi$ ⁶ y $\nabla \times (\nabla\psi) = \mathbf{0}$, la ecuación de Helmholtz para \mathbf{M} puede reescribirse como

$$\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \nabla \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{r}(\nabla^2\psi + k^2\psi)]. \quad (1.29)$$

Adicional a \mathbf{M} , se define el vector \mathbf{N} como [12]

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k}, \quad (1.30)$$

cuyo laplaciano es $\nabla^2 \mathbf{N} = \nabla^2(\nabla \times \mathbf{M}/k) = \nabla \times (\nabla^2 \mathbf{M}/k)$, y por tanto la ecuación de Helmholtz para \mathbf{N} es

$$\nabla^2 \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = \nabla \times \left(\frac{\nabla^2 \mathbf{M}}{k} \right) + k \nabla \times \mathbf{M} = \frac{1}{k} \nabla \times (\nabla^2 \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M}).$$

Los campos \mathbf{M} y \mathbf{N} cumplen con la ecuación de Helmholtz vectorial [Ec. (1.27)] si, y sólo si, la función escalar ψ cumple con la ecuación de Helmholtz escalar $\nabla^2\psi + k^2\psi = 0$. Si este es el caso, entonces, el rotacional de \mathbf{N} está dado por

$$\nabla \times \mathbf{N} = \nabla \times \left(\frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \right) = \frac{\nabla(\nabla \cdot \mathbf{M}) - \nabla^2 \mathbf{M}}{k} = -\frac{\nabla^2 \mathbf{M}}{k} = \frac{k^2 \mathbf{M}}{k} = k \mathbf{M}. \quad (1.31)$$

Los campos vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} son conocidos como los *armónicos vectoriales*, ψ como su función generadora y \mathbf{r} como el vector de guía o vector piloto [12]. Los armónicos vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} cumplen con tener divergencia nula y que el rotacional de uno es proporcional al otro [Ecs. (1.30) y (1.31)], es decir, que cumplen con las ecuaciones de Maxwell [Ecs. (1.26)] siempre que se cumpla que

⁴Empleando la convención de la suma de Einstein y con ϵ_{ijk} el símbolo de Levi-Civita: $M_i = [\nabla \times (\mathbf{r}\psi)]_i = \epsilon_{ijk}\partial_j(r_k\psi) = \psi\epsilon_{ijk}\partial_j(r_k) - \epsilon_{ikj}r_k\partial_j\psi = \psi[\nabla \times \mathbf{r}]_i - [\mathbf{r} \times \nabla\psi]_i = -[\mathbf{r} \times \nabla\psi]_i$.

⁵Para un campo vectorial arbitrario \mathbf{A} se cumple que $\nabla^2 \mathbf{A} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})$, por lo que el rotacional del laplaciano de \mathbf{A} es $\nabla \times (\nabla^2 \mathbf{A}) = \nabla \times [\nabla(\nabla \cdot \mathbf{A})] - \nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})] = -\nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})]$ pues el rotacional del gradiente de cualquier función es nulo. Además, al sustituir $\mathbf{A} \rightarrow \nabla \times \mathbf{A}$ en la expresión del laplaciano de \mathbf{A} y considerando que la divergencia del rotacional de cualquier función es nulo, se obtiene que $\nabla^2(\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla[\nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{A})] - \nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})] = -\nabla \times [\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A})]$. Por tanto, ∇^2 y $\nabla \times$ con operadores que conmutan.

⁶ $[\nabla^2(\mathbf{r}\psi)]_i = \partial_{jj}^2(r_i\psi) = \partial_j[\partial_j(r_i)\psi + r_i\partial_j\psi] = \partial_{jj}r_i + 2\partial_jr_i\partial_j\psi + r_i\partial_{jj}^2\psi$, donde $\partial_jr_i = \delta_{ij}$ con δ_{ij} la delta de Kronecker, por lo que se cumple que $[\nabla^2(\mathbf{r}\psi)]_i = 2\partial_i\psi + r_i\partial_{jj}\psi = 2[\nabla\psi]_i + [\mathbf{r}\nabla^2\psi]_i$.

1. TEORÍA

ψ : Función generadora de los armónicos vectoriales

$$\nabla^2\psi + k^2\psi = 0. \quad (1.32)$$

Cuando se considera una partícula esférica de radio a e índice de refracción n_p , inmersa en un medio denominado matriz con índice de refracción n_m (ver Fig. 1.7), iluminada por una onda plana propagándose a lo largo del eje z , es conveniente emplear coordenadas esféricas (r, θ, φ) , en las que la función generadora de los armónicos vectoriales debe cumplir con la ecuación

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (1.33)$$

Al resolver la Ec. (1.33) es posible construir un conjunto de funciones linealmente independientes que sean una base para los campos EMs incidente, esparcido y dentro de la esfera, lo que permite determinar, mediante las condiciones a la frontera de los campos EMs, la forma de la matriz de esparcimiento [Ec. (1.25)].

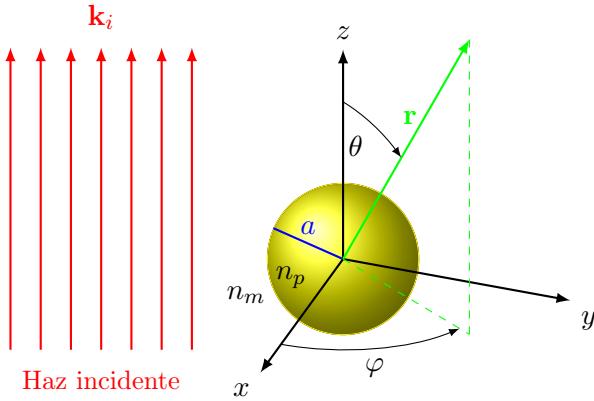


Fig. 1.7: Esfera de radio a e índice de refracción n_p , inmersa en una matriz con índice n_m . La esfera es iluminada por una onda plana con vector de onda \mathbf{k}_i , que se propaga en la dirección \hat{e}_z . Se escoge como vector piloto \mathbf{r} .

Para resolver la Ec. (1.33) se emplea el método de separación de variables, al proponer como solución $\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Para que ψ sea solución a la Ec. (1.33), las funciones $R(r)$, $\Theta(\theta)$, y $\Phi(\varphi)$ deben cumplir con las ecuaciones

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + m^2\Phi = 0, \quad (1.34)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (1.35)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - \ell(\ell+1)] R = 0, \quad (1.36)$$

en donde tanto ℓ como m son constantes que se determinan mediante las condiciones impuestas a ψ . Dado que ψ debe ser una función con periodicidad 2π en φ , es decir que $\psi(\varphi) = \psi(\varphi + 2\pi)$, las soluciones linealmente independientes de la Ec. (1.34) son

$$\Phi_e(\varphi) = \cos(m\varphi), \quad (1.37a)$$

$$\Phi_o(\varphi) = \sin(m\varphi), \quad (1.37b)$$

con m un número natural (incluido el cero) y donde los subíndices e y o hacen referencia a que son funciones pares (*even*, e) e impares (*odd*, o), respectivamente. Las funciones $\sin(m\varphi)$ y $\cos(m\varphi)$ obedecen las relaciones de ortogonalidad

$$\int_0^{2\pi} \sin(m\varphi) \cos(m'\varphi) d\varphi = 0 \quad \forall m, m', \quad (1.38a)$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(m\varphi) \sin(m'\varphi) d\varphi = \int_0^{2\pi} \cos(m\varphi) \cos(m'\varphi) d\varphi = \delta_{m,m'} \frac{\pi}{2}, \quad (1.38b)$$

en donde $\delta_{m,m'}$ es la delta de Kronecker.

Al realizar el cambio de variable $\mu = \cos \theta$ en la Ec. (1.35), ésta se reescribe como

$$(1 - \mu^2) \frac{d^2\Theta}{d\mu^2} - 2\mu \frac{d\Theta}{d\mu} + \left[\ell(\ell + 1) - \frac{m^2}{(1 - \mu^2)} \right] \Theta = 0,$$

cuyas soluciones son las *funciones asociadas de Legendre* $P_\ell^m(\cos \theta)$ de grado ℓ y orden m [22], imponiendo que $\ell = m, m+1, m+2, \dots$ para que la Ec. (1.35) sea finita en $\theta = 0$ y $\theta = \pi$ —o bien $\mu = \pm 1$ —. Las funciones asociadas de Legendre cumplen con la relación de ortogonalidad

$$\int_{-1}^1 P_\ell^m(\mu) P_{\ell'}^m(\mu) d\mu = \delta_{\ell,\ell'} \frac{2}{2\ell + 1} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!}. \quad (1.39)$$

Asimismo, las funciones asociadas de Legendre se reducen a los polinomios de Legendre cuando $m = 0$, además de que las funciones asociadas y los polinomios de Legendre se relacionan mediante la identidad [22]

$$P_\ell^m(\mu) = (1 - \mu^2)^{m/2} \frac{d^m P_\ell(\mu)}{d\mu^m}, \quad (1.40)$$

de donde se deduce que $P_\ell^m(\pm 1) = 0$ para toda m distinta de cero.

Para resolver la Ec. (1.36) se emplea el cambio de variable $\rho = kr$ y se define la función $Z = R\sqrt{\rho}$, por lo que la ecuación radial se reescribe como

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[\rho^2 - \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0, \quad (1.41)$$

cuyas soluciones son las *funciones esféricas de Bessel* j_ℓ y y_ℓ o cualquier combinación lineal de ellas, por lo que de forma general las soluciones de la Ec. (1.41) son [22]

$$j_\ell(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{\ell+1/2}(\rho), \quad (1.42a) \qquad y_\ell(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{\ell+1/2}(\rho), \quad (1.42b)$$

$$h_\ell^{(1)}(\rho) = j_\ell(\rho) + iy_\ell(\rho), \quad (1.42c) \qquad h_\ell^{(2)}(\rho) = j_\ell(\rho) - iy_\ell(\rho), \quad (1.42d)$$

en donde J_ℓ y Y_ℓ son las *funciones de Bessel del primer y segundo tipo*, respectivamente, y h_ℓ son las *funciones esféricas de Bessel del tercer tipo*, también denominadas como *funciones esféricas*

1. TEORÍA

de Hankel. Todas las funciones esféricas de Bessel z_ℓ —donde z_ℓ es cualquier función de las Ecs. (1.42)— puede ser calculada mediante relaciones de recurrencia⁷ [22].

Dado que las soluciones para la ecuación azimutal son las Ecs. (1.37), para la polar, Ec. (1.40) y para la radial, Ecs. (1.42), las funciones generadoras de los armónicos esféricos vectoriales son

$$\psi_{em\ell} = \cos(m\varphi)P_\ell^m(\cos\theta)z_\ell(kr), \quad (1.43a) \quad \psi_{om\ell} = \sin(m\varphi)P_\ell^m(\cos\theta)z_\ell(kr). \quad (1.43b)$$

Al emplear las Ecs. (1.43) en la Ec. (1.28) se obtiene como resultado $\mathbf{M}_{em\ell}$ y $\mathbf{M}_{om\ell}$, dados por las expresiones

Armónicos esféricos vectoriales $\mathbf{M}_{em\ell}$ y $\mathbf{M}_{om\ell}$

$$\mathbf{M}_{em\ell} = -m \sin(m\varphi)z_\ell(kr) \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \cos(m\theta)z_\ell(kr) \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi, \quad (1.44a)$$

$$\mathbf{M}_{om\ell} = m \cos(m\varphi)z_\ell(kr) \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin(m\theta)z_\ell(kr) \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi. \quad (1.44b)$$

Para el cálculo $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$ se sustituyen las Ecs. (1.44a) y (1.44b) en la Ec. (1.30). Para simplificar las expresiones de las componentes radiales de $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$, se agrupan los términos que dependen de φ y kr y, dado que las funciones asociadas de Legendre cumplen con la relación

$$-\ell(\ell+1)P_\ell^m(\cos\theta) = \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} P_\ell^m(\cos\theta),$$

que es una consecuencia de la Ec. (1.35), las expresiones de $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$ son

Armónicos esféricos vectoriales $\mathbf{N}_{em\ell}$ y $\mathbf{N}_{om\ell}$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{em\ell} &= \cos(m\varphi) \frac{z_\ell(kr)}{kr} \ell(\ell+1)P_\ell^m(\cos\theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ &+ \cos(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \left[kr z_\ell(kr) \right] \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ &- m \sin(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \left[kr z_\ell(kr) \right] \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi, \end{aligned} \quad (1.44c)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{N}_{om\ell} &= \sin(m\varphi) \frac{z_\ell(kr)}{kr} \ell(\ell+1)P_\ell^m(\cos\theta) \hat{\mathbf{e}}_r \\ &+ \sin(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \left[kr z_\ell(kr) \right] \frac{dP_\ell^m(\cos\theta)}{d\theta} \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ &+ m \cos(m\varphi) \frac{1}{kr} \frac{d}{d(kr)} \left[kr z_\ell(kr) \right] \frac{P_\ell^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \hat{\mathbf{e}}_\varphi. \end{aligned} \quad (1.44d)$$

Los armónicos esféricos vectoriales son solución a la ecuación de Helmholtz, por lo que cualquier solución de los campos EMs puede escribirse como una serie infinita en términos de las Ecs. (1.44). Para resolver el problema de los campos EMs esparcidos por una partícula

⁷Todas las funciones esféricas de Bessel cumplen: $z_{\ell-1}(\rho) + z_{\ell+1}(\rho) = (2\ell+1)z_\ell(\rho)/\rho$ y $(2\ell+1) dz_\ell(\rho)/d\rho = \ell z_{\ell-1}(\rho) - (\ell+1)z_{\ell+1}(\rho)$, con $j_0(\rho) = \sin\rho/\rho$ y $j_1(\rho) = \sin\rho/\rho^2 - \cos\rho/\rho$, $y_0(\rho) = -\cos\rho/\rho$ y $y_1(\rho) = -\cos\rho/\rho^2 - \sin\rho/\rho$.

esférica, esto es, determinar las componentes de la matriz de esparcimiento \mathbb{S} de la Ec. (1.25), se expande una onda plana \mathbf{E}^i en la base de los armónicos esféricos vectoriales, haciendo uso de sus condiciones de ortogonalidad, calculadas a partir de la relaciones de ortogonalidad de las Ecs. (1.38) y (1.39), dando como resultado que los armónicos esféricos vectoriales son ortogonales cuando tienen paridad distinta y cuando se realiza el producto interior entre \mathbf{M} y \mathbf{N} , es decir

$$\langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{M}_{om'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{N}_{em\ell}, \mathbf{N}_{om'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = 0 \quad \forall m, m', \ell, \ell', \quad (1.45)$$

$$\langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{N}_{em'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{N}_{om'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{N}_{em'\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = 0 \quad \forall m, m', \ell, \ell', \quad (1.46)$$

$$\langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{N}_{om\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{N}_{em\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = 0 \quad \forall \ell, \ell' m, \quad (1.47)$$

en donde se definió el producto interior $\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_{\theta,\varphi}$ como

$$\langle \mathbf{A}, \mathbf{B} \rangle_{\theta,\varphi} \equiv \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} \sin \theta d\theta d\varphi.$$

De igual manera, cuando se realiza el producto interior con elementos de los armónicos esféricos vectoriales de la misma paridad, y considerando las combinaciones de $\langle \mathbf{M}, \mathbf{M} \rangle_{\theta,\varphi}$ y $\langle \mathbf{N}, \mathbf{N} \rangle_{\theta,\varphi}$ se obtienen las relaciones

$$\langle \mathbf{M}_{em\ell}, \mathbf{M}_{em\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \langle \mathbf{M}_{om\ell}, \mathbf{M}_{om\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} = \delta_{\ell,\ell'} \pi z_\ell(\rho)^2 \frac{\ell(\ell+1)}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \quad \forall \ell, \ell', m, \quad (1.48)$$

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{N}_{em\ell}, \mathbf{N}_{em\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} &= \langle \mathbf{N}_{om\ell}, \mathbf{N}_{om\ell'} \rangle_{\theta,\varphi} \\ &= \delta_{\ell,\ell'} \pi \frac{\ell(\ell+1)}{2\ell+1} \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \left\{ \left[\frac{z_\ell(\rho)}{\rho} \right]^2 \ell(\ell+1) + \left[\frac{1}{\rho} \frac{d[z_\ell(\rho)]}{d\rho} \right]^2 \right\} \quad \forall \ell, \ell', m. \end{aligned} \quad (1.49)$$

Al considerar una onda plana con longitud de onda λ , polarizada en la dirección x , y caracterizada por el campo eléctrico \mathbf{E}^i propagándose en la dirección z , en una matriz con función dieléctrica ε_m , permeabilidad magnética μ_m y por tanto índice de refracción $n_m = \sqrt{\varepsilon_m \mu_m / \varepsilon_0 \mu_0}$ (ver Fig. 1.7), en la base de los vectores ortonormales polares canónicos, así como en la base de los armónicos esféricos vectoriales [Ecs. (1.44)] se obtiene

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^i &= E_0 e^{ik_m r \cos \theta} (\sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_r + \cos \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{e}}_\theta - \sin \varphi \hat{\mathbf{e}}_\varphi) \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{\ell=m}^{\infty} [B_{em\ell} \mathbf{M}_{em\ell} + B_{om\ell} \mathbf{M}_{om\ell} + A_{em\ell} \mathbf{N}_{em\ell} + A_{om\ell} \mathbf{N}_{om\ell}], \end{aligned}$$

donde se omite la dependencia temporal $e^{-i\omega t}$, E_0 es la magnitud del campo eléctrico, $k_m = 2\pi n_m / \lambda$ es el número de onda, y $B_{em\ell}$, $B_{om\ell}$, $A_{em\ell}$ y $A_{om\ell}$ son los coeficientes en la expansión de armónicos esféricos vectoriales de la onda plana, que se determinan a partir de las Ecs. (1.48) y (1.49). Dado que en la componente radial de la onda plana en la base canónica es proporcional a $\cos \varphi$, se sigue que $m = 1$ al comparar con las expresiones de $\mathbf{N}_{em\ell}$ [Ec. (1.44c)] y $\mathbf{N}_{om\ell}$ [Ec. (1.44d)] —únicos elementos con componente radial—, y además que $A_{om\ell} = 0$ pues $\mathbf{N}_{om\ell}$ es proporcional a $\sin \varphi$ en la componente radial. Asimismo, por la dependencia con $\sin \varphi$ en la componente $\hat{\mathbf{e}}_\varphi$, $B_{em\ell} = 0$ pues $\mathbf{M}_{em\ell}$ es proporcional a $\cos \varphi$ en dicha entrada. Puesto que la

1. TEORÍA

onda plana es finita en todo el espacio, se elige $z_\ell = j_\ell^8$, denotado en los armónicos esféricos vectoriales con el superíndice (1). Entonces, la onda plana en la base de los armónicos esféricos vectoriales se escribe como

$$\mathbf{E}^i = \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[B_{o1\ell} \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} + A_{e1\ell} \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \right],$$

con $B_{o1\ell} = \langle \mathbf{E}^i, \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi} / \langle \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)}, \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi}$ y $A_{e1\ell} = \langle \mathbf{E}^i, \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi} / \langle \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)}, \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \rangle_{\theta,\varphi}$. Al emplear las Ecs. (1.48) y (1.49) con $m = 1$, las condiciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos vectoriales, y la Ley de Faraday-Lenz [Ec. (1.26c)] se calcula la expresión de los campos EMs de la onda plana incidente en una base esférica, dada por

$$\mathbf{E}^i = \sum_{\ell=1}^{\infty} E_\ell \left(\mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} - i \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.50a) \quad \mathbf{H}^i = \frac{-k_m}{\omega \mu_m} \sum_{\ell=1}^{\infty} E_\ell \left(\mathbf{M}_{e1\ell}^{(1)} + i \mathbf{N}_{o1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.50b)$$

con $E_\ell = E_0 i^\ell (2\ell + 1) / [\ell(\ell + 1)]$.

Para calcular los campos EMs esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) y los campos EMs dentro de la partícula esférica (\mathbf{E}^p , \mathbf{H}^p), se emplean las condiciones a la frontera de los campos EMs en una interfaz arbitraria [Ecs. (1.7)], en donde las componentes paralelas de los campos EMs a la interfaz son continuas, es decir

$$(\mathbf{E}^i + \mathbf{E}^s - \mathbf{E}^p) \times \hat{\mathbf{e}}_r = (\mathbf{H}^i + \mathbf{H}^s - \mathbf{H}^p) \times \hat{\mathbf{e}}_r = \mathbf{0}. \quad (1.51)$$

De las Ecs. (1.50) y de las condiciones a la frontera [Ec. (1.51)], se deduce que en la expansión de los campos EMs esparcidos e internos, los coeficientes para $m \neq 1$ son nulos. Los campos EMs dentro de la partícula (\mathbf{E}^p , \mathbf{H}^p), caracterizada por la función dieléctrica ϵ_p , permeabilidad magnética μ_p y el índice de refracción $n_p = \sqrt{\epsilon_p \mu_p / \epsilon_0 \mu_0}$, son finitos, por lo que se emplea como solución a la ecuación de onda las funciones $j_\ell(k_p r)$, con $k_p = 2\pi n_p / \lambda$ el número de onda dentro de la partícula esférica. Las expresiones para los campos EMs en esta región son

$$\mathbf{E}^p = \sum_{\ell=1}^{\infty} E_\ell \left(c_\ell \mathbf{M}_{o1\ell}^{(1)} - id_\ell \mathbf{N}_{e1\ell}^{(1)} \right), \quad (1.52a) \quad \mathbf{H}^p = \frac{-k_p}{\omega \mu_p} \sum_{\ell=1}^{\infty} E_\ell \left(d_\ell \mathbf{M}_{e1\ell}^{(1)} + ic_\ell \mathbf{N}_{o1\ell}^{(1)} \right). \quad (1.52b)$$

Para los campos esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) —definidos fuera de la partícula— las funciones j_ℓ y y_ℓ no tienen puntos indeterminados, por lo que se emplean las funciones esféricas de Hankel $h_\ell^{(1)}$ y $h_\ell^{(2)}$, que en su límite asintótico ($\ell^2 \ll kr$), son [12]

$$h_\ell^{(1)}(k_m r) \approx -i^\ell \frac{e^{ik_m r}}{ik_m r}, \quad h_\ell^{(2)}(k_m r) \approx -i^\ell \frac{e^{-ik_m r}}{ik_m r},$$

por lo que $h_\ell^{(1)}$ corresponde a una onda esférica saliente y $h_\ell^{(2)}$ a una entrante. Dado que el campo esparcido es una onda saliente, se emplea $h_\ell^{(1)}$ como solución radial a la función generadora de los armónicos esféricos vectoriales. Entonces, los campos EMs esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) son

⁸La función esférica de Bessel $y_\ell(\rho)$ diverge cuando $\rho = 0$, por lo que los campos EMs dentro de la partícula esférica divergirían.

$$\mathbf{E}^s = \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(i a_{\ell} \mathbf{N}_{e1\ell}^{(3)} - b_{\ell} \mathbf{M}_{o1\ell}^{(3)} \right), \quad (1.53a) \quad \mathbf{H}^s = \frac{k}{\omega \mu} \sum_{\ell=1}^{\infty} E_{\ell} \left(i b_{\ell} \mathbf{N}_{o1\ell}^{(3)} + a_{\ell} \mathbf{M}_{e1\ell}^{(3)} \right), \quad (1.53b)$$

en donde se denota mediante el superíndice (3) que se emplea $h_{\ell}^{(1)}$ para la solución radial. Como los campos EMs de la onda plana incidente, los campos EMs esparcidos y los campos EMs dentro de la partícula cumplen con $m = 1$, se definen las funciones π_{ℓ} y τ_{ℓ} como

$$\pi_{\ell}(\cos \theta) = \frac{P_{\ell}^1(\cos \theta)}{\sin \theta}, \quad (1.54a) \quad \tau_{\ell}(\cos \theta) = \frac{dP_{\ell}^1(\cos \theta)}{d\theta}, \quad (1.54b)$$

para expresar la dependencia angular polar en los armónicos esféricos vectoriales [Ecs. (1.44)]. Las relaciones de recurrencia de las funciones asociadas de Legendre [22] permiten expresar a π_{ℓ} y τ_{ℓ} como [12]

$$\pi_{\ell}(\mu) = \frac{2\ell - 1}{\ell - 1} \mu \pi_{\ell-1}(\mu) - \frac{\ell}{\ell - 1} \pi_{\ell-2}(\mu), \quad \tau_{\ell}(\mu) = \ell \mu \pi_{\ell}(\mu) - (\ell + 1) \pi_{\ell-1}(\mu),$$

en donde se empleó el cambio de variable $\mu = \cos \theta$ y se define $\pi_0 = 0$ y $\pi_1 = 1$. Las funciones π_{ℓ} y τ_{ℓ} son funciones pares e impares, respectivamente, y a pesar de no ser ortogonales, sí lo son la suma aritmética de ellas, es decir [12]

$$\int_{-1}^1 [\tau_{\ell}(\mu) \pm \pi_{\ell}(\mu)] [\tau_{\ell'}(\mu) \pm \pi_{\ell'}(\mu)] d\mu = 0, \quad \ell \neq \ell'. \quad (1.55)$$

Para determinar los coeficientes a_{ℓ} , b_{ℓ} , c_{ℓ} y d_{ℓ} de las Ecs. (1.52) y (1.53) se emplean las condiciones a la frontera [Ec. (1.51)], por lo que se deben de satisfacer las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} E_{\theta}^i + E_{\theta}^s &= E_{\varphi}^p, & E_{\varphi}^i + E_{\varphi}^s &= E_{\varphi}^p, \\ H_{\theta}^i + H_{\theta}^s &= H_{\varphi}^p, & H_{\varphi}^i + H_{\varphi}^s &= H_{\varphi}^p, \end{aligned}$$

en $r = a$, que es la superficie de la partícula esférica. Al emplear la ortogonalidad de las funciones $\sin \varphi$ y $\cos \varphi$ [Ec. (1.38)], reescribir los armónicos esféricos vectoriales [Ecs. (1.44)] en términos de π_{ℓ} y τ_{ℓ} y emplear la ortogonalidad de $\tau_{\ell} \pm \pi_{\ell}$ [Ec. (1.55)], junto con las expresiones de los campos EMs de la onda plana incidente [Ecs. (1.50)], de los campos EMs dentro de la partícula [Ecs. (1.52)] y los campos EMs esparcidos [Ecs. (1.53)], se obtiene el sistema de ecuaciones

$$\begin{aligned} j_{\ell}(Nx)c_{\ell} + h_{\ell}^{(1)}(x)b_{\ell} &= j_{\ell}(x), \\ \mu_m[Nj_{\ell}(Nx)]'c_{\ell} + \mu_p[xh_{\ell}^{(1)}(x)]'b_{\ell} &= \mu_p[xj_{\ell}(x)]', \\ \mu_m N j_{\ell}(Nx)d_{\ell} + \mu_p h_{\ell}^{(1)}(x)a_{\ell} &= \mu_p j_{\ell}(x), \\ [Nj_{\ell}(Nx)]'d_{\ell} + N[xh_{\ell}^{(1)}(x)]'a_{\ell} &= N[xj_{\ell}(x)]', \end{aligned}$$

en donde ' denota la derivada respecto al argumento de las funciones de Bessel, $x = k_m a = 2\pi n_m a / \lambda$ es el parámetro de tamaño y $N = n_p / n_m$ es el índice de refracción relativo entre la partícula y la matriz. Al determinar los coeficientes a_{ℓ} y b_{ℓ} , se obtiene una expresión analítica para los campos EMs esparcidos, por lo que es posible determinar las componentes de la matriz

1. TEORÍA

de esparcimiento \mathbb{S} en la Ec. (1.25). La solución para los coeficientes a_ℓ y b_ℓ , los coeficientes de los campo EMs esparcidos⁹, son

$$a_\ell = \frac{\mu_m N^2 j_\ell(Nx)[xj_\ell(x)]' - \mu_p j_\ell(x)[Nxj_\ell(x)]'}{\mu_m N^2 j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'}, \quad (1.56a)$$

$$b_\ell = \frac{\mu_p N j_\ell(Nx)[xj_\ell(x)]' - \mu_m j_\ell(x)[Nxj_\ell(x)]'}{\mu_p j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_m h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'}, \quad (1.56b)$$

sin embargo, para el caso en el que la partícula esférica no es magnética, $n_p = \sqrt{\varepsilon_p/\varepsilon_0}$, y tampoco lo es la matriz $n_m = \sqrt{\varepsilon_m/\varepsilon_0}$, las Ecs. (1.56) se reducen a

Coeficientes de Mie

$$a_\ell = \frac{N\psi_\ell(Nx)\psi'_\ell(x) - \psi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}{N\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) - \xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}, \quad (1.57a)$$

$$b_\ell = \frac{\psi_\ell(Nx)\psi'_\ell(x) - N\psi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}{\psi_\ell(Nx)\xi'_\ell(x) - N\xi_\ell(x)\psi'_\ell(Nx)}, \quad (1.57b)$$

en donde $\psi_\ell(\rho) = \rho j_\ell(\rho)$ y $\xi_\ell(\rho) = \rho h_\ell^{(1)}(\rho)$ son las funciones de Riccati-Bessel [12, 22] y la prima ('') denota la derivada de las funciones respecto a su argumento. Los armónicos esféricos vectoriales representan una expansión multipolar del campo eléctrico esparcido por una partícula esférica y los coeficientes de Mie [Ec. (1.57)] modulan la contribución al campo total esparcido de cada término: a_ℓ , los multipolos eléctricos; b_ℓ , los magnéticos [23]. En la Fig. 1.8 se muestran las primeras cuatro contribuciones multipolares del campo eléctrico esparcido¹⁰ \mathbf{E}^s [Ec. (1.53a)], considerando únicamente las componentes transversal a una superficie esférica y concéntrica a la partícula esparcidora.

Los campos EMs esparcidos [Ecs. (1.53)] fueron calculados al considerar una onda plana incidente \mathbf{E}^i polarizada en la dirección x , sin embargo, debido a la simetría de la esfera, una onda plana polarizada en la dirección y se describe mediante la transformación $\varphi \rightarrow \varphi + \pi/2$, por lo que los campos EMs esparcidos y dentro de la esfera se calculan mediante el mismo procedimiento [12]. Entonces, cualquier cantidad relacionada con la absorción y esparcimiento de una esfera se calcula únicamente mediante los coeficientes de Mie [Ecs. (1.57)]. En particular, para determinar la matriz de esparcimiento \mathbb{S} se relaciona el campo eléctrico esparcido en el límite de campo lejano, en donde al emplear las funciones de Riccati-Bessel, y sus derivadas, en el límite asintótico¹¹ $\ell^2 \ll kr$, las componentes radiales de los campos EMs decaen como $(k_m r)^{-2}$, por lo que son despreciables. Al escribir los armónicos esféricos [Ecs. (1.44)] en términos de π_ℓ , τ_ℓ y las funciones de Riccati-Bessel ψ y ξ en el límite asintótico, despreciando los términos proporcionales a $(k_m r)^{-1}$, el campo eléctrico esparcido en la componente paralela y perpendicular al plano de

⁹Las expresiones de los coeficientes para los campos EMs dentro de la partícula esférica [Ecs. (1.52)] son

$$c_\ell = \frac{\mu_p j_\ell(x)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p h_\ell^{(1)}(x)[xj_\ell(x)]'}{\mu_p j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_m h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'}, \quad d_\ell = \frac{\mu_p N j_\ell(x)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p N h_\ell^{(1)}(x)[xj_\ell(x)]'}{\mu_m N^2 j_\ell(Nx)[xh_\ell^{(1)}(x)]' - \mu_p h_\ell^{(1)}(x)[Nxj_\ell(Nx)]'},$$

¹⁰En el artículo original de Mie (ref. [19]) se les denomina a las contribuciones multipolares como ondas parciales.

¹¹En el límite $\ell^2 \ll \rho$, se cumple que $h_\ell^{(1)}(\rho) \approx (-i)^\ell e^{i\rho}/i\rho$ y $dh_\ell^{(1)}/d\rho = (-i)^\ell e^{i\rho}/\rho$. Por lo tanto, $\xi(\rho) \approx (-i)^\ell e^{i\rho}/i$ y $d\xi/d\rho = (-i)^\ell e^{i\rho}(1/i\rho + 1)$.

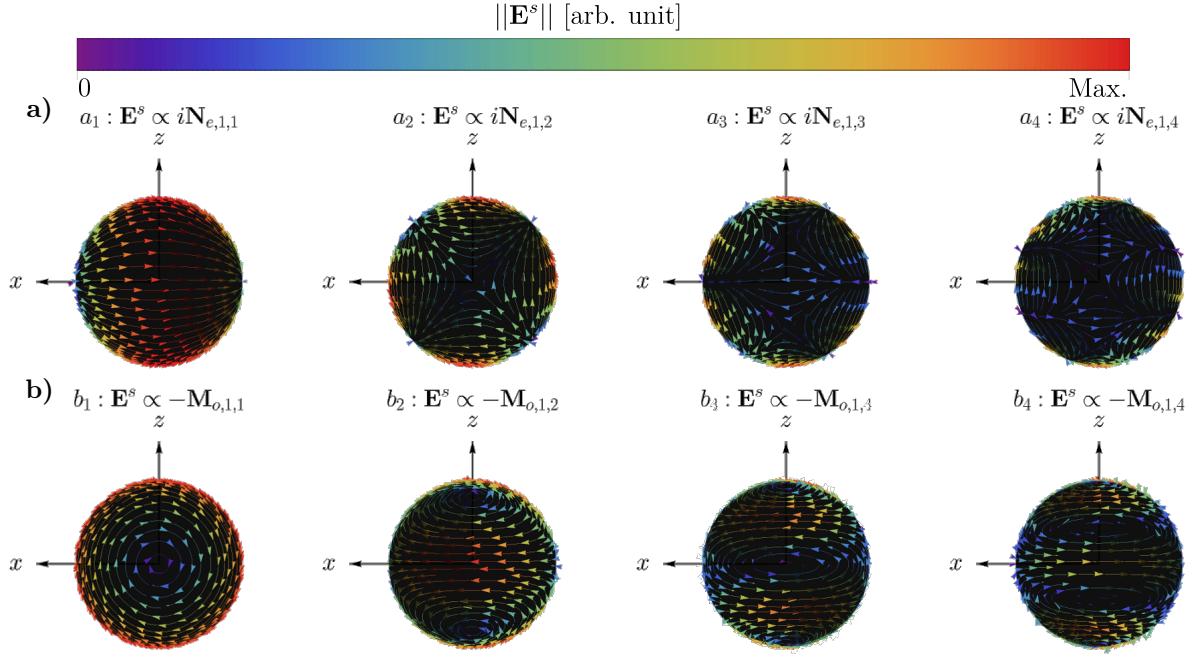


Fig. 1.8: Contribuciones multipolares a) eléctricas a_ℓ y b) magnéticas b_ℓ de orden $\ell = 1, 2, 3$ y 4 del campo esparcido \mathbf{E}^s por una partícula esférica, evaluadas en una superficie matemática esférica y concéntrica a la partícula que radia los campos EMs, en donde el plano de la página corresponde al plano de oscilación del campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i . En las gráficas presentadas, el color rojo corresponde a los valores máximos del campo eléctrico, mientras que los azules son los puntos menos intensos, donde se presentan los nodos ($\mathbf{E}^s \approx \mathbf{0}$) en la superficie esférica.

esparcimiento (ver Fig. 1.6) es

$$\begin{aligned} E_\theta^s \hat{\mathbf{e}}_\parallel^s &= \frac{\cos \varphi}{k_m r} \sum_{\ell}^{\infty} E_0 i^\ell \frac{2\ell + 1}{\ell(\ell + 1)} (i a_\ell \xi'_\ell \tau_\ell - b_\ell \xi_\ell \pi_\ell) \hat{\mathbf{e}}_\theta \\ &\approx E_0 \cos \varphi \frac{e^{ik_m r}}{-ik_m r} \sum_{\ell}^{\infty} \frac{2\ell + 1}{\ell(\ell + 1)} (a_\ell \tau_\ell + b_\ell \pi_\ell) \hat{\mathbf{e}}_\theta \end{aligned} \quad (1.58a)$$

$$\begin{aligned} E_\varphi^s \hat{\mathbf{e}}_\perp^s &= \frac{\sin \varphi}{k_m r} \sum_{\ell}^{\infty} E_0 i^\ell \frac{2\ell + 1}{\ell(\ell + 1)} (-i a_\ell \xi'_\ell \pi_\ell + b_\ell \xi_\ell \tau_\ell) \hat{\mathbf{e}}_\varphi \\ &\approx E_0 \sin \varphi \frac{e^{ik_m r}}{-ik_m r} \sum_{\ell}^{\infty} \frac{2\ell + 1}{\ell(\ell + 1)} (a_\ell \pi_\ell + b_\ell \tau_\ell) (-\hat{\mathbf{e}}_\varphi) \end{aligned} \quad (1.58b)$$

donde $\hat{\mathbf{e}}_\parallel^s = \hat{\mathbf{e}}_\theta$ y $\hat{\mathbf{e}}_\perp^s = -\hat{\mathbf{e}}_\varphi$. Al emplear la Ec. (1.22) para reescribir a la onda plana incidente \mathbf{E}^i [Ec. (1.50a)] en la base de $\{\hat{\mathbf{e}}_\parallel^i, \hat{\mathbf{e}}_\perp^i\}$ [Ec. (1.20)], se determina la forma explícita de la matriz de esparcimiento para una partícula esférica:

Matriz de esparcimiento de Mie

$$\begin{pmatrix} E_\parallel^s \\ E_\perp^s \end{pmatrix} = \frac{e^{ik_m(r-z)}}{-ik_m r} \begin{pmatrix} S_2(\theta) & 0 \\ 0 & S_1(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_\parallel^i \\ E_\perp^i \end{pmatrix}, \quad (1.59)$$

donde $E_{\parallel}^i = E_0 \cos \varphi$, $E_{\perp}^i = E_0 \sin \varphi$ y

$$S_1(\theta) = \sum_{\ell}^{\infty} \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (a_{\ell}\pi_{\ell} + b_{\ell}\tau_{\ell}), \quad (1.60a)$$

$$S_2(\theta) = \sum_{\ell}^{\infty} \frac{2\ell+1}{\ell(\ell+1)} (a_{\ell}\tau_{\ell} + b_{\ell}\pi_{\ell}). \quad (1.60b)$$

1.3. Respuesta electromagnética de materiales plasmónicos

En el artículo original de Mie [19] se emplea la solución a los campos EMs esparcidos para describir las propiedades ópticas de suspensiones coloidales de partículas esféricas de oro. En sus cálculos, Mie asumió que la respuesta electromagnética del oro en bulto, dada por los datos experimentales de la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$, era válida también para nanopartículas (NPs) cuyo radio fuera un orden de magnitud menor al de la longitud de onda de la luz que ilumina a la NP [20]. A pesar de que la suposición de Mie es válida para los cálculos que publicó [20], en general la respuesta electromagnética de los materiales depende de sus dimensiones y a la nanoescala los efectos de superficie cobran relevancia respecto a los de bulto [1], por lo que la función dieléctrica de bulto debe corregirse para NPs.

Para corregir la respuesta EM en bulto de materiales plasmónicos, se asume que su función dieléctrica corresponde a la suma de la respuesta de los electrones de conducción del material $\varepsilon^{intra}(\omega)$, correspondiente a las transiciones electrónicas intrabanda, y con los electrones ligados $\varepsilon^{inter}(\omega)$, correspondientes a las transiciones electrónicas interbanda [24], es decir

$$\varepsilon_{exp}^B(\omega) = \varepsilon^{intra}(\omega) + \varepsilon^{inter}(\omega),$$

en donde $\varepsilon_{exp}^B(\omega)$ es la función dieléctrica de bulto, que puede ser medida de forma experimental [13]. Es posible considerar los efectos de tamaño en $\varepsilon^{intra}(\omega)$ empleando el modelo de Drude-Sommerfeld, el cual describe la función dieléctrica de un material en bulto con electrones de conducción a partir de asumir un gas de electrones libres [25]. Al corregir el modelo de Drude-Sommerfeld considerando los efectos de superficie de la NP e introducir esta corrección en los datos experimentales del bulto, se construye una función dieléctrica apta para NPs y el cálculo de sus propiedades ópticas mediante la solución de Mie.

1.3.1. Modelo de Drude-Sommerfeld

Para describir la contribución de los electrones de conducción en la respuesta EM del material $\varepsilon^{intra}(\omega)$ se emplea el modelo de Drude-Sommerfeld que, desde un enfoque clásico, es la solución a la ecuación de movimiento de los electrones libres en un material ante la presencia de un campo eléctrico externo oscilante [25]. El efecto de un campo eléctrico externo **E** sobre los electrones libres de un material es un cambio de su posición, por lo que aparecen momentos dipolares $\mathbf{p} = q_e \mathbf{r}$; con q_e , la carga del electrón y \mathbf{r} , su desplazamiento. El efecto neto en el material es una polarización $\mathbf{P} = n_v \mathbf{p}$, donde n_v es la densidad volumétrica electrónica [3]. La respuesta óptica del material dada por el modelo de Drude-Sommerfeld, caracterizada por la

función dieléctrica $\varepsilon_D(\omega)$, depende de \mathbf{E} y \mathbf{P} como

$$\mathbf{P} = n_v q_e \mathbf{r} = \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_D(\omega)}{\varepsilon_0} - 1 \right) \mathbf{E}, \quad (1.61)$$

donde se asume que la polarización ocurre en la dirección del campo eléctrico [3]. Si el material se encuentra ante la presencia de un campo eléctrico oscilante de la forma $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, la ecuación de movimiento que obedece un electrón libre del material es [23, 25]

$$m_e^* \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = q_e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (1.62)$$

donde m_e^* es la masa efectiva del electrón¹² [25] y γ es la *constante fenomenológica de amortiguamiento* [23], que es el inverso del tiempo promedio entre eventos de colisiones de los electrones [3, 25]. Al multiplicar la Ec. (1.62) por $n_v q_e$, resolverla con el *Ansatz* $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$ y compararla con la Ec. (1.61), se obtiene la función dieléctrica tipo Drude: [3, 25]

Modelo de Drude-Sommerfeld

$$\frac{\varepsilon_D(\omega)}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (1.63)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_v e^2}{m_e^* \varepsilon_0}}, \quad (1.64)$$

con ω_p , la frecuencia de plasma. La constante fenomenológica γ depende de las dimensiones y geometría del material, se emplea en la Ec. (1.63) la constante fenomenológica de bullo γ_∞ —que se considera como una esfera de radio $a \rightarrow \infty$ — dada por [23]

$$\gamma_\infty = \frac{v_F}{L}, \quad (1.65)$$

donde v_F es la velocidad de Fermi¹³ del material a una temperatura dada y L es el camino libre medio, que representa la distancia promedio que recorren los electrones entre eventos de colisiones [25].

La frecuencia de plasma ω_p en el modelo de Drude-Sommerfeld delimita regímenes donde el material plasmónico se comporta como un metal o como un dieléctrico [27]. En la Fig. 1.9 se grafican las funciones dieléctricas (gráfica interna) y los índices de refracción (gráfica principal) modelados por una función tipo Drude [Ec. (1.63)] con $\omega_p = 4.3$ eV [Fig. 1.9a)] y 10 eV [Fig. 1.9b)], y $\gamma = 0.15$ eV. En estas gráficas se observa que $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] < 0$ para $\omega < \omega_p$, por lo que al sustituir el índice de refracción en la expresión de una onda plana propagante se obtiene una onda evanescente, es decir, la onda plana no penetra el material y es reflejada: el material presenta una respuesta metálica. Para $\omega > \omega_p$ se cumple que $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] > 0$ y $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \approx 0$, por lo que el índice de refracción, en dicho régimen, se comporta como el de un material transparente.

¹²La masa efectiva es el resultado de la interacción de un electrón con el potencial de la red cristalina que conforma al material, con los fonones de la red y con los otros electrones en la red [25].

¹³En un sistema con N electrones, que obedecen el principio de exclusión de Pauli, la energía de Fermi E_F es la máxima en la que todos los niveles energéticos están ocupados por los electrones del material, y está dada por $E_F = (\hbar^2/2m_e^*)k_F^2$, con k_F la norma del vector de onda de Fermi [25]. Puesto que la velocidad de Fermi es $v_F = p_F/m_e^* = \hbar k_F/m$ y que para un gas de electrones libres $k_F = (3\pi n_v)^{1/3}$, se obtiene que para metales como el oro, plata o cobre, $v_F \approx 10^{15}$ nm s⁻¹ [25, 26].

1. TEORÍA

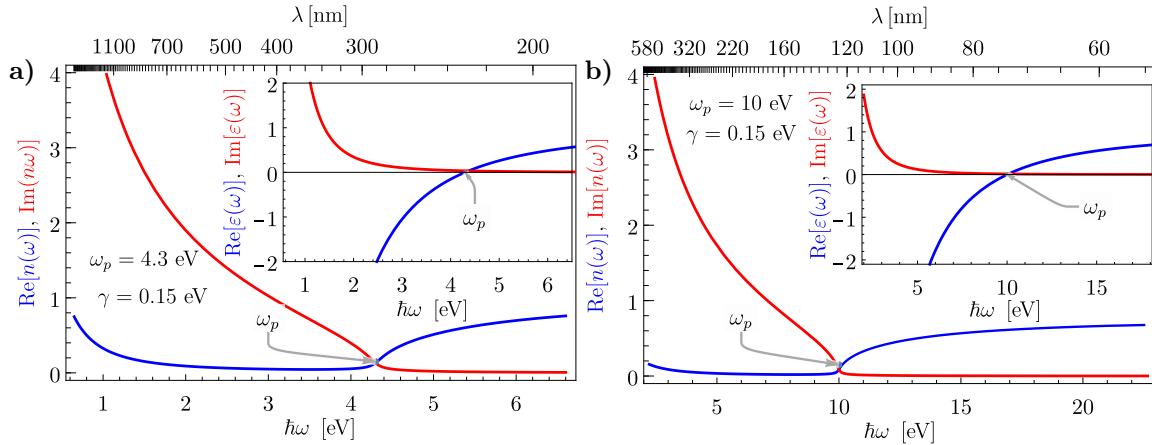


Fig. 1.9: Índice de refracción (gráfica externa) y función dieléctrica (gráfica interna) del modelo de Drude-Sommerfeld para las frecuencias de plasma **a)** $\omega_p = 4.3$ eV y **b)** $\omega_p = 10$ eV; ambos casos con $\gamma = 0.15$ eV, como función de la energía. En el marco superior se observa su dependencia en longitud de onda λ .

1.3.2. Corrección por tamaño para partículas esféricas

La corrección de la función dieléctrica para NPs esféricas a partir de la función dieléctrica de bullo $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$, obtenida mediante métodos experimentales, consiste en la modificación de la constante fenomenológica en el modelo de Drude-Sommerfeld¹⁴, dado que ésta depende del camino libre medio de los electrones L y debe modificarse cuando el radio de las NPs a es menor a L [23]. Por ejemplo, para metales típicos, como el oro y la plata, a frecuencias del espectro visible y a una temperatura de 273 K, el camino libre medio de los electrones libres para el oro y la plata es de 56 nm y 42 nm, respectivamente¹⁵, por lo que para NPs de oro o plata con radios menores a 60 nm se hace una corrección de la constante fenomenológica para materiales de bullo. La corrección de γ_∞ para una partícula esférica de radio a se calcula al considerar el camino libre medio efectivo de los electrones, proporcional al radio de la partícula, obteniendo así un término de amortiguamiento adicional al de bullo y que es aditivo a éste [23], es decir,

$$\gamma = \gamma_\infty + \gamma_a = v_F \left(\frac{1}{L} + \frac{A}{a} \right).$$

donde A es un parámetro del orden de la unidad [24, 28] y depende de la teoría con la que sea calculado el camino libre medio efectivo [23]. Entonces, para NPs esféricas modeladas por una función dieléctrica tipo Drude [Ec. (1.63)] se emplea la corrección por tamaño de la función dieléctrica dada por

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_B^{exp}(\omega)}{\varepsilon_0} - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_\infty)} \right) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + i(\gamma_\infty + A v_F/a)]} \right), \quad (1.66)$$

¹⁴También es posible hacer una corrección de tamaño en la contribución interbanda de la función dieléctrica considerando la densidad de estados sin embargo, para los datos experimentales de [13], esta corrección para partículas esféricas es apreciable para NPs con radios menores a 2 nm [28].

¹⁵Cálculos a partir de los datos obtenidos de las tablas 1.3 y 2.1 de [26], donde $v_F^{Au} = 1.40 \times 10^{15}$ nm y $v_F^{Ag} = 1.39 \times 10^{15}$ nm.

en donde se resta la contribución del material de bulto a la función dieléctrica experimental $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$ y se introduce la función dieléctrica con la corrección $\gamma = \gamma_\infty + \gamma_a$. Para realizar este proceso se calculan los parámetros ω_p y γ_∞ que mejor ajusten al modelo de Drude, sin embargo, la función dieléctrica experimental del material $\varepsilon_B^{exp}(\omega)$ depende del método de fabricación de la muestra y del sustrato sobre el que está depositada [29]. En el cálculo de ω_p y γ_∞ se debe considerar que el comportamiento tipo Drude es válido para el límite $\omega \rightarrow 0$ (caso estático), por lo que el ajuste debe hacerse hasta una cierta frecuencia de corte en la que el modelo de Drude aún sea válido [28], ya que la elección de la frecuencia de corte para el ajuste modifica el resultado de los parámetros de Drude.

Para determinar los parámetros ω_p y γ del modelo de Drude [Ec. (1.63)] se emplea el método propuesto en [28], donde se construyen dos relaciones lineales entre $\varepsilon' = \text{Re}[\varepsilon_D(\omega)/\varepsilon_0]$ y $\varepsilon'' = \text{Im}[\varepsilon_D(\omega)/\varepsilon_0]$, obviando la dependencia en ω . Las partes real e imaginaria de la Ec. (1.63) son

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}, \quad (1.67a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2 (\omega\gamma)}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}. \quad (1.67b)$$

Dado que $1 - \varepsilon' = \omega_p^2 \omega^2 / [\omega^4 + (\omega\gamma)^2]$, al calcular $(1 - \varepsilon')\gamma/\omega$ y sustituir con la Ec. (1.67b) se obtiene que $(1 - \varepsilon')(\gamma/\omega) = \varepsilon''$, por lo que se cumple la relación

$$\omega\varepsilon'' = \gamma(1 - \varepsilon'). \quad (1.68)$$

Asimismo, al calcular la suma del cuadrado de $1 - \varepsilon'$ y el cuadrado de ε'' se obtiene

$$(1 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2 = \frac{\omega_p^4 \omega^4}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} + \frac{\omega_p^4 (\omega\gamma)^2}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} = \frac{\omega_p^4 [\omega^4 + (\omega\gamma)^2]}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} = \frac{\omega_p^4}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2},$$

y al multiplicar ambos lados de la ecuación por ω^2 y sustituir con la Ec. (1.67a) se obtiene

$$\omega^2 [(1 - \varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2] = \omega_p^2 (1 - \varepsilon'). \quad (1.69)$$

Es decir, al graficar el miembro izquierdo de las Ecs. (1.68) y (1.69) como función de $1 - \varepsilon'$ se obtienen dos funciones lineales sin ordenada al origen por lo que, al emplear los valores experimentales de la función dieléctrica, cuando estos no correspondan a una recta que cruza por el origen, la función dieléctrica deja de describirse por el modelo de Drude. Asimismo, es posible determinar los parámetros ω_p y γ de la función dieléctrica empleando los valores de la parte real y la parte imaginaria de $\varepsilon(\omega)/\varepsilon_0$, es decir, considerando ambas contribuciones.

En la Fig. 1.10 se muestran las gráficas de las Ecs. (1.68) en rojo y (1.69) en azul, donde se emplearon los datos experimentales para la función dieléctrica del oro [Fig. 1.10a)] y la plata [1.10b)] obtenidos de [13]. Para ambos materiales, el modelo de Drude-Sommerfeld describe los datos experimentales para $\hbar\omega < 1.76$ eV (delimitado por la línea vertical gris; los datos considerados para el ajuste se muestran como discos, el resto como círculos). Mediante un ajuste de los datos experimentales, se obtuvo que para el oro $\hbar\omega_p = (8.70 \pm 0.02)$ eV y $\hbar\gamma = (8.29 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ eV, mientras que para la plata $\hbar\omega_p = (9.05 \pm 0.02)$ eV y $\hbar\gamma = (2.04 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ eV.

En la Fig. 1.11 se muestra la corrección por tamaño de la función dieléctrica del oro [Fig. 1.11a)] y la plata [Fig. 1.11b)] para partículas esféricas, considerando $A = 1$ en la Ec. (1.66).

1. TEORÍA

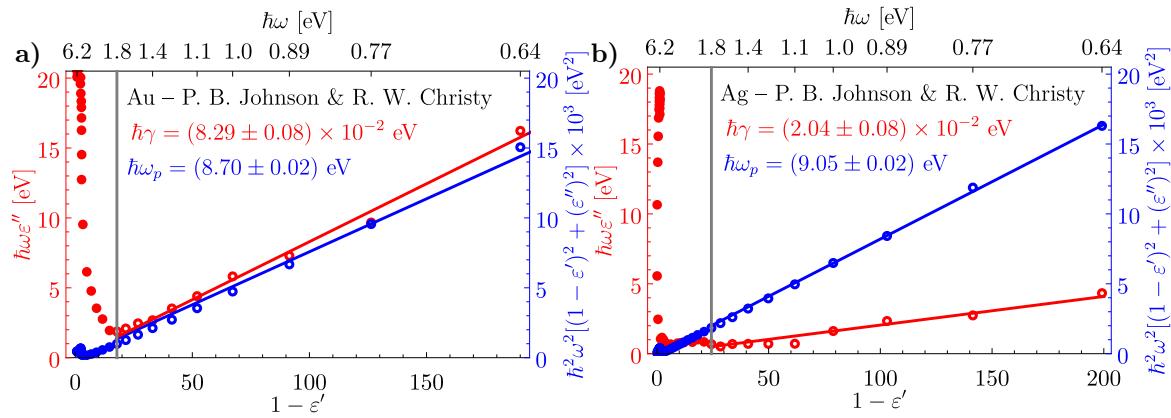


Fig. 1.10: Determinación de los parámetros γ (rojo) y ω_p (azul) mediante las Ecs. (1.68) y (1.69), respectivamente, para los datos experimentales de la función dieléctrica a) del oro y b) la plata obtenidos de [13]; la dependencia en la energía $\hbar\omega$ se muestra en la escala superior. Los círculos corresponden a datos considerados para el ajuste al modelo de Drude-Sommerfeld, mientras que los discos corresponden a los datos de contribuciones no plasmónicas; la división entre ambos regímenes corresponde a la línea vertical gris que para ambos casos se encuentra en $\hbar\omega \approx 1.76$ eV.

Tanto para el oro como para la plata, la función dieléctrica de bullo, experimental, corresponde a las líneas continuas (en donde los puntos corresponden a los valores experimentales); la función dieléctrica para NPs esféricas de radio $a = 5$ nm corresponde a las líneas discontinuas; para $a = 10$ nm, líneas punteadas; y para $a = 50$ nm, líneas punto punteadas. Asimismo, para ambos materiales, la función dieléctrica para NPs se asemeja a la de bullo para energías $\hbar\omega > 2$ eV. sin embargo, para $\hbar\omega < 2$ eV, los efectos de tamaño son apreciables y más significativos mientras menor sea el radio de las NPs, como se observa tanto en la parte real (líneas azules) como en la imaginaria (líneas rojas) de la función dieléctrica.

1.3.3. Plasmones

En la deducción de la función dieléctrica del modelo de Drude [Ec. (1.63)] se resolvió la ecuación de movimiento de los electrones libres en un material ante la presencia de un campo eléctrico oscilante en el tiempo. A las oscilaciones colectivas (modos propios) de los electrones libres debido al acoplamiento con la radiación EM se les denominan plasmones, que pueden ocurrir en el bullo [5], o bien, sobre una superficie. A diferencia del plasmón de volumen, las resonancias plasmónicas de superficie (Surface Plasmon Resonances, SPRs) pueden clasificarse en modos propagantes y localizados. Cuando un plasmón se propaga a lo largo de una interfaz plana entre un medio dieléctrico y uno metálico se le denomina *plasmón-polaritón de superficie* (Surface Plasmon Polariton, SPP) [6]. Si el plasmón, en cambio, se encuentra en la superficie de una partícula metálica, de tamaño finito, se le conoce como *resonancia de plasmón de superficie localizado* (Localized Surface Plasmon Resonance, LSPR) [6].

Para determinar a qué frecuencias se excitan los plasmones de volumen se calcula el rotacional de la ley de Faraday-Lenz y se sustituye el rotacional del campo magnético con la ley de Ampère-Maxwell, y tras calcular su transformada de Fourier el resultado es [6]

$$\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) - k^2 \mathbf{E} = -\frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E},$$

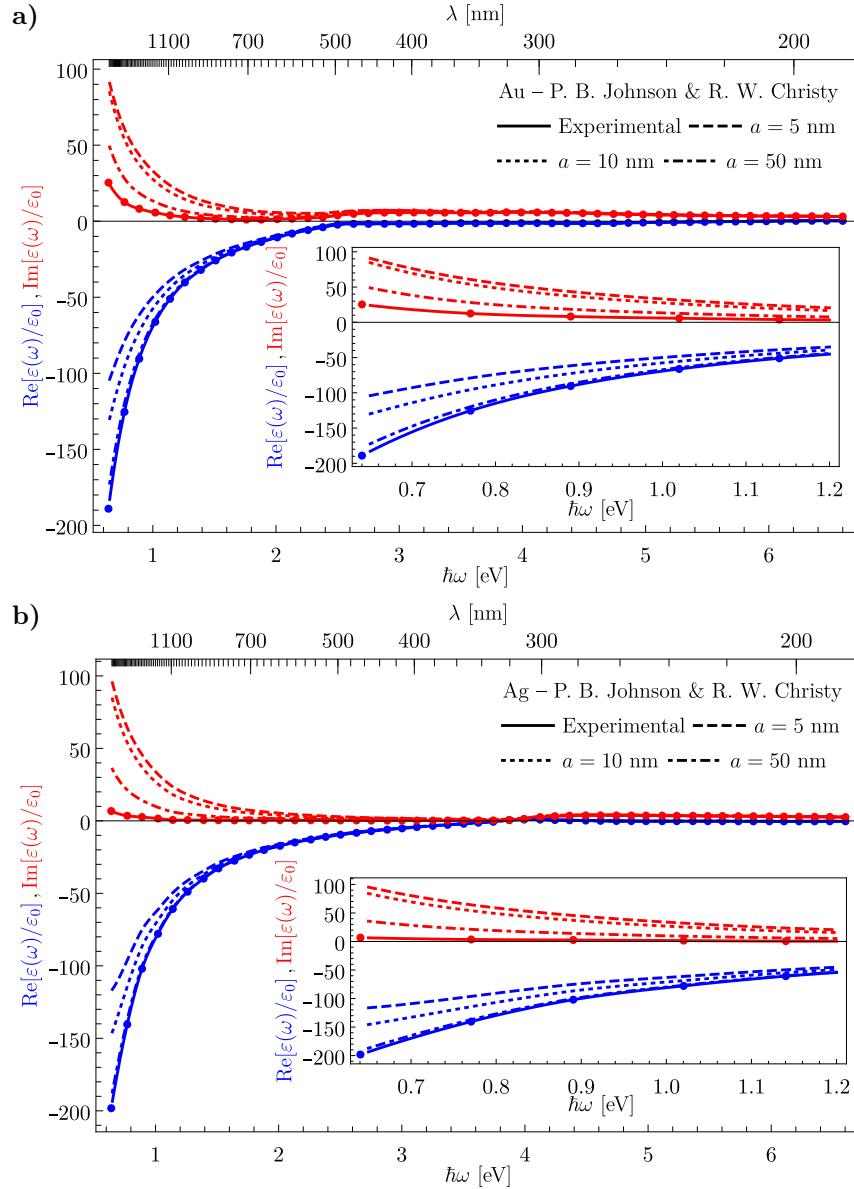


Fig. 1.11: Comparación de la función dieléctrica como función de la energía $\hbar\omega$ para a) el oro y b) la plata en bulbo (líneas continuas) y para NPs esféricas de radio $a = 5$ nm (líneas discontinuas), $a = 10$ nm (líneas punteadas) y $a = 50$ nm (líneas punto punteadas). La dependencia de la función dieléctrica con la longitud de onda λ se muestra en la escala superior.

donde se hace la distinción entre los casos de ondas transversales ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$), de donde se obtiene la relación de dispersión

$$k^2 = \frac{\epsilon(\omega)}{\epsilon_0} \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (1.5 \text{ bis})$$

y los casos con ondas longitudinales ($\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = kE$), en donde

$$\epsilon(\omega) = 0. \quad (1.70)$$

1. TEORÍA

Para obtener la relación de dispersión de un plasmón de volumen, se sustituye la función dielectrífica del modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)], considerando el límite $\gamma \rightarrow 0$, en las Ecs. (1.5 bis) y (1.70), dando como resultado

Relación de dispersión del plasmón de volumen

$$\omega = \omega_p, \quad (\text{Modo longitudinal}) \quad (1.71\text{a})$$

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}. \quad (\text{Modo transversal}) \quad (1.71\text{b})$$

Dado que el plasmón de volumen es un modo longitudinal no puede acoplarse a ondas EMs transversales [6]. Por otro lado, el SPP sí responde a ondas EM transversales y su relación de dispersión se calcula al considerar la geometría presentada en la Fig. 1.12, en donde un haz de luz incide sobre una interfaz plana entre un medio dieléctrico, con una función dieléctrica $\varepsilon_1(\omega) > 0$ y uno metálico con $\varepsilon_2(\omega)$, es decir, que cumpla con que $\text{Re}[\varepsilon_2(\omega)] < 0$, que en el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] basta con imponer $\omega < \omega_p$.

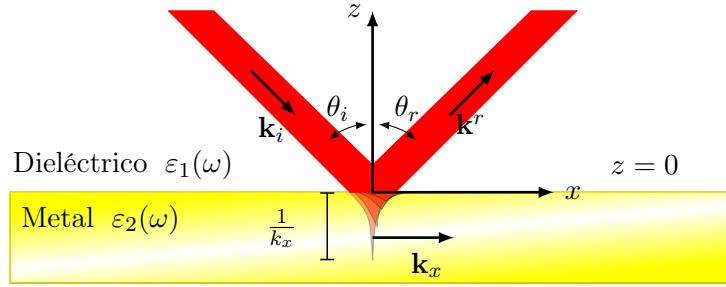


Fig. 1.12: Esquema de la interfaz entre un medio dieléctrico y un medio metálico; ambos homogéneos, lineales e isotropos. Un haz de luz incide en el metal desde el medio dieléctrico. La reflexión es total debido a la naturaleza metálica del material sin embargo, se presenta una onda evanescente que se propaga en dirección paralela a la interfaz.

En la Fig. 1.12 se observa que al incidir el haz en la superficie, en el medio metálico, $z < 0$, se presenta una onda evanescente que se propaga en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_x$, cuya amplitud decrece exponencialmente en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_z$ y cuyo máximo valor $1/k_x$ es la longitud de penetración, con k_x la componente paralela a la interfaz del vector de onda. Si se considera que una onda plana incide, con frecuencia ω en la dirección \mathbf{k}^i , los campos EMs de la onda evanescente se proponen como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(z) e^{ik_x x - \omega t}, \quad (1.72\text{a}) \qquad \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{H}(z) e^{ik_x x - \omega t}, \quad (1.72\text{b})$$

donde $\mathbf{E}(z > 0) = \mathbf{E}_1$, con E_1 la magnitud de del campo eléctrico dentro del dieléctrico, y $\mathbf{E}(z < 0) = \mathbf{E}_2$, la magnitud de del campo eléctrico en el medio metálico; la misma distinción se hace para el campo \mathbf{H} y para la función dieléctrica $\varepsilon(z)$. La ecuación de Helmholtz [Ec. (1.27)] para los campos EMs de las Ecs. (1.72) son

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial z^2} + \left[k_0^2 \frac{\varepsilon(z)}{\varepsilon_0} - k_x^2 \right] \mathbf{E} = 0, \quad (1.73\text{a}) \qquad \frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial z^2} + \left[k_0^2 \frac{\varepsilon(z)}{\varepsilon_0} - k_x^2 \right] \mathbf{H} = 0, \quad (1.73\text{b})$$

con $k_0 = \omega/c$. Para el cálculo de la relación de dispersión del SPP, se considera que hay homogeneidad en la dirección y , y que la única dependencia en la variable x es en el término

de propagación, es decir, que $\partial/\partial x \rightarrow ik_x$. Bajo estas consideraciones, al desarrollar la ley de Faraday-Lenz y la ley de Ampère-Maxwell con las expresiones de las Ecs. (1.72) se obtiene el conjunto de ecuaciones

$$\begin{pmatrix} -\partial E_y/\partial z \\ \partial E_x/\partial z - ik_x E_z \\ ik_x E_y \end{pmatrix} = i\omega\mu_0 \begin{pmatrix} H_x \\ H_y \\ h_z \end{pmatrix}, \quad (1.74a)$$

$$\begin{pmatrix} -\partial H_y/\partial z \\ \partial H_x/\partial z - ik_x H_z \\ ik_x H_y \end{pmatrix} = i\omega\varepsilon(z) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (1.74b)$$

El SPP es sensible a la polarización de la onda plana incidente por lo que se consideran los casos de polarización *s* y *p*. En polarización *s*, las componentes no nulas de los campos EMs son E_y , H_z y H_x , por lo que se cumplen con las relaciones

$$H_x = \frac{i}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, \quad (1.75a)$$

$$H_z = \frac{k_x}{\omega\mu_0} E_y, \quad (1.75b)$$

junto con la ecuación de Helmholtz para el campo eléctrico [Ec. (1.73a)] con $\mathbf{E} = E_y \hat{\mathbf{e}}_y$, cuya solución se propone como

$$E_y(z) = \begin{cases} E_1 e^{ik_x x} e^{-k_{1,z} z}, & z > 0 \\ E_2 e^{ik_x x} e^{k_{2,z} z}, & z < 0 \end{cases}, \quad (1.76)$$

con $k_{j,z} = k_j \cos \theta_i$ y $k_j = k_0 \sqrt{\varepsilon_j(\omega)/\varepsilon_0}$, con $j = 1, 2$; donde se escribe de forma explícita el comportamiento de decaimiento exponencial en la amplitud y se omite el término $e^{-i\omega t}$ por simplicidad. Al calcular el campo \mathbf{H} con las Ecs. (1.75) y (1.76), se obtienen a las expresiones

$$H_x(z) = \begin{cases} -i \frac{E_1}{\omega\mu_0} k_{1,z} e^{ik_x x} e^{-k_{1,z} z}, & z > 0 \\ i \frac{E_2}{\omega\mu_0} k_{2,z} e^{ik_x x} e^{k_{2,z} z}, & z < 0 \end{cases}, \quad H_z(z) = \begin{cases} \frac{E_1}{\omega\mu_0} k_x e^{ik_x x} e^{k_{1,z} z} & z > 0 \\ \frac{E_2}{\omega\mu_0} k_x e^{ik_x x} e^{k_{2,z} z} & z < 0 \end{cases}.$$

Las condiciones a la frontera impuestas en los campos EMs resultan en que la componente paralela a la interfaz del campo eléctrico, E_y , y del campo \mathbf{H} , H_z , sean continuas, por lo que $E_1 = E_2$. Adicionalmente, por la continuidad de la componente paralela a la interfaz del campo \mathbf{H} , H_x , se concluye que en $z = 0$

$$E_1(k_{1,z} + k_{2,z}) = 0. \quad (1.77)$$

Por el *Ansatz* propuesto en la Ec. (1.76), para que la onda evanescente esté confinada a la interfaz se debe cumplir que $k_{j,z} < 0$, por tanto, la Ec. (1.77) se satisface sólo si $E_1 = E_2 = 0$, es decir que no existe un acoplamiento entre los electrones libres del metal en la interfaz plana y la onda EM incidente para polarización *s*.

El cálculo de la relación de dispersión del SPP para polarización *p* es análogo al cálculo con polarización *s* al intercambiar el campo eléctrico por el campo \mathbf{H} y al intercambiar la permitividad magnética por la función dieléctrica [6], es decir, $\mathbf{E} \leftrightarrow \mathbf{H}$ y $\varepsilon(z) \leftrightarrow \mu_0$. Al considerar

1. TEORÍA

las condiciones de continuidad del campo $\varepsilon(z)\mathbf{E}$ y el campo \mathbf{H} se obtiene la expresión

$$\frac{E_1}{\omega} \left(\frac{k_{1,z}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{2,z}}{\varepsilon_2} \right) = 0,$$

que lleva a la condición

$$\frac{k_{1,z}}{k_{2,z}} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}. \quad (1.78)$$

Asimismo, la ecuación de Helmholtz para el campo \mathbf{H} [Ec. (1.73b)] impone que

$$k_{j,z}^2 = k_x^2 - k_0^2 \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_0}. \quad (1.79)$$

Al elevar al cuadrado los dos miembros de la Ec. (1.78), sustituir $k_{j,z}^2$ con la Ec. (1.79), y despejar k_x^2 empleando la identidad de diferencia de cuadrados, se calcula la relación de dispersión del SSP. Adicionalmente, como $k_0^2 \varepsilon_j(\omega) = k_x^2 + k_{j,z}^2$, entonces[6]

Relación de dispersión del SPP

$$k_x^2 = \frac{k_0^2}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1.80a)$$

$$k_{j,z}^2 = \frac{k_0^2}{\varepsilon_0} \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad (1.80b)$$

con $j = 1$, el medio dieléctrico; y $j = 2$, el medio metálico.

Para que se obtenga una onda evanescente en la interfaz (modo ligado) , k_x debe ser una cantidad real y k_z una cantidad imaginaria [3], por lo que en la Ec. (1.80a) la suma y el producto de las funciones dieléctricas deben ser ambas positivas o ambas negativas y $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0$ en la Ec. (1.80b) [3], dando como resultado que $\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0$. Estas condiciones se satisfacen con la suposición inicial en la que ε_1 corresponda a la respuesta EM de un medio dieléctrico y ε_2 a la de un metal [6, 3]. La frecuencia de resonancia ω del SPP se encuentra cuando las Ecs. (1.80) son máximas, es decir, cuando $\varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$ es mínima. Si se emplea el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] en el límite $\gamma \rightarrow 0$ para $\varepsilon_2(\omega)$, entonces [6]

Frecuencia de resonancia del SPP

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_1/\varepsilon_0}}. \quad (1.81)$$

La Fig. 1.13 muestra la relación de dispersión como la dependencia de la frecuencia ω con componente paralela del vector de onda k_x , respecto a una interfaz entre el vacío ($\varepsilon_1 = \varepsilon_0$) y un material descrito por le modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] en el límite $\gamma \rightarrow 0$ para una onda plana propagándose en el vacío (línea continua negra), para el plasmón de volumen (línea continua roja) y para un SPP (línea continua azul). Las líneas discontinuas roja y azul corresponden a los valores $\omega = \omega_p$ y $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, respectivamente, que son las frecuencias que delimitan el régimen de modos radiativos ($\omega > \omega_p$), donde las dos componentes del vector de onda \mathbf{k} son cantidades reales, y el régimen de modos ligados ($\omega < \omega_p/\sqrt{2}$), donde k_x es una cantidad real pero la componente del vector de onda perpendicular a la interfaz k_z es una cantidad imaginaria. La línea discontinua negra corresponden a la relación de dispersión de una

onda plana propagándose en un medio con $n = 1.5$.

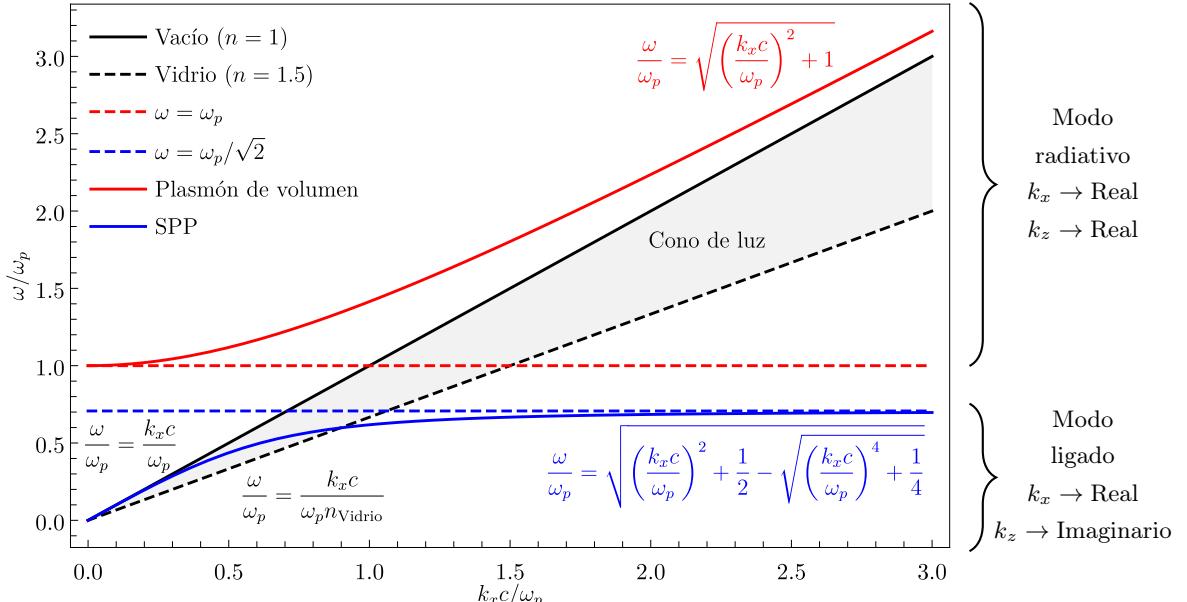


Fig. 1.13: Relación de dispersión en términos de ω/ω_p como función de $k_x c/\omega_p$ de una onda plana en vacío (línea sólida negra), del plasmón de volumen (línea sólida roja) y del SPP (línea sólida azul) para materiales con una función dieléctrica tipo Drude en el límite $\gamma \rightarrow 0$ y sobre una interfaz con el vacío ($\epsilon_1 = \epsilon_0$). El régimen de modos radiativos se encuentra en $\omega_p \leq \omega$ (igualdad denotada por la línea discontinua roja), donde k_x y k_z son cantidades reales; el régimen de modos ligados se encuentra en $\omega \leq \omega_p/\sqrt{2}$ (igualdad denotada por la línea discontinua azul), donde k_x es una cantidad real pero k_z es una cantidad imaginaria. Para excitar a SPP es necesario cambiar el índice de refracción de la matriz, por ejemplo empleando un prisma para obtener una onda plana viajando en vidrio (línea punteada negra); la región sombreada delimita las frecuencias a las que el SPP puede excitarse.

La relación dispersión de la onda plana propagándose en el vacío (línea continua negra en la Fig. 1.13) es igual a la del SPP (línea continua azul) para $k_x = 0$, por lo que no es posible excitar al SPP con este tipo de ondas [27]. Sin embargo, es posible excitar al SPP empleando un tercer medio dieléctrico, con una función dieléctrica mayor al del dieléctrico que forma la interfaz con el medio metálico donde se excitará el SPP [27]. Un método experimental, pero no el único [6], para excitar al SPP sobre la interfaz formada por una placa metálica con una función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ y la matriz dieléctrica con $\epsilon_1(\omega)$, donde se encuentra inmersa la placa, al emplear una configuración de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflexión, ATR) [7], en donde una onda evanescente interactúa con un objeto [15], como puede ser una segunda interfaz o bien, NPs soportadas sobre el sustrato. En la Fig. 1.14 se muestra una posible configuración para excitar experimentalmente al SPP mediante la medición de la reflectancia y el cálculo de los valores que se obtendrían en el experimento. El arreglo consiste en una placa metálica, con una función dieléctrica $\epsilon_2(\omega)$ y altura d , inmersa en un dieléctrico $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_0$ sobre un sustrato cuya función dieléctrica $\epsilon_3(\omega)$ cumpla con $\epsilon_3(\omega) > \epsilon_1(\omega)$; en la Fig. 1.14a) el sustrato empleado es un prisma con $\epsilon_3(\omega)/\epsilon_0 = 1.5^2$. Cuando una onda plana incide sobre la interfaz entre la placa metálica y el sustrato, se produce una onda evanescente que se propaga en la dirección $\mathbf{k}_x = k_x \hat{\mathbf{e}}_x$ y si $1/k_x > d$, la onda evanescente penetra la interfaz entre la matriz y la placa, excitando al SPP sobre esta interfaz [27], que se representa como la línea naranja en la Fig. 1.14a). En la Fig. 1.14b) se grafica la reflectancia R como función del ángulo de incidencia θ_i , de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, cuando una onda plana se propaga a través del prisma, con $\epsilon_3(\omega)/\epsilon_0 = 1.5^2$, e incide sobre una placa de oro de altura $d = 45$ nm inmersa en una matriz con $\epsilon_1(\omega)/\epsilon_0 = 1$. Para $\lambda < 500$ nm la reflectancia es cercana a cero pues el oro se comporta como un

1. TEORÍA

dieléctrico, mientras que para $\lambda > 500$ nm tiene una respuesta metálica por lo que la reflexión de luz aumenta; para $\theta_i > 42^\circ$ la luz que incide sobre la placa metálica se refleja totalmente a excepción de una región con forma de parábola (líneas punteadas blancas). La región donde $R \approx 0$ en $\lambda > 500$ nm corresponde a las combinaciones de ángulo de incidencia y longitudes de onda —equivalentes a valores de k_x y ω , respectivamente— a los que el SPP se propaga sobre la interfaz entre la placa de oro y el dieléctrico con $\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_0 = 1$.

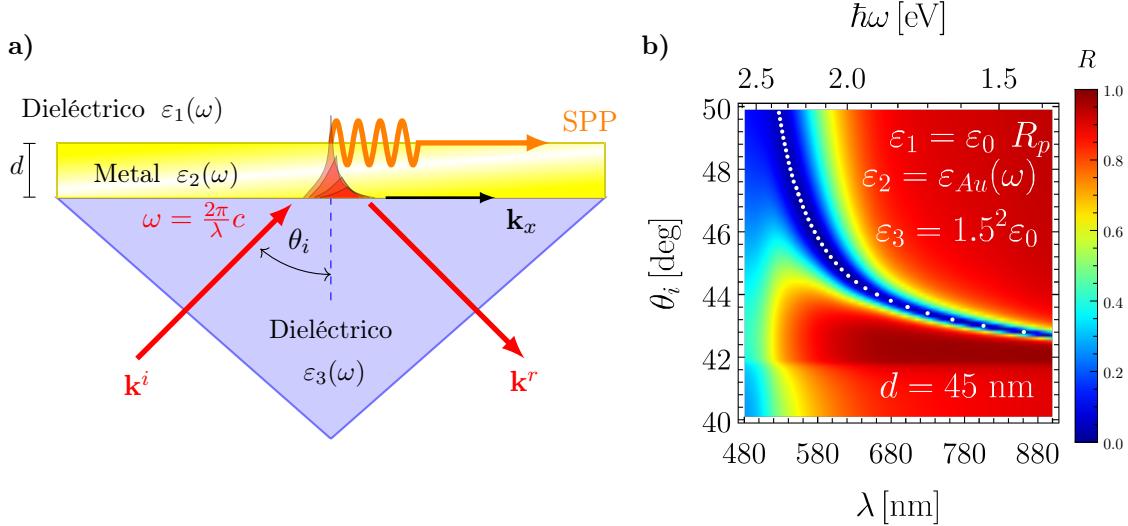


Fig. 1.14: a) Esquema de una configuración ATR para la medición de la relación de dispersión del SPP mediante la reflectancia R y b) cálculo de la reflectancia al considerar una placa de oro con una función dieléctrica $\varepsilon_2(\omega)$, dada por los datos experimentales de [13], inmersa en una matriz dieléctrica con $\varepsilon_1(\omega)/\varepsilon_0 = 1$ y sobre un prisma dieléctrico con $\varepsilon_3(\omega)/\varepsilon_0 = 1.5^2$. Cuando un haz de luz con polarización p incide sobre la interfaz entre el prisma y la placa de oro a un ángulo mayor al crítico se produce una onda evanescente propagante en la dirección $\mathbf{k}_x = k_x \hat{\mathbf{e}}_x$; si la longitud de penetración $1/k_x$ es mayor a la altura d de la placa metálica, es posible excitar al SPP sobre la interfaz entre el medio metálico y el segun, como se observa en la Fig. 1.13. En la Fig. 1.14b) la línea punteada blanca corresponde a la relación de dispersión del SPP propagándose sobre la interfaz entre el aire y una placa metálica de oro.

Los SPPs son ondas electromagnéticas propagantes acopladas a los electrones libres de un metal sobre una interfaz plana e infinita entre el metal y un medio dieléctrico [6]. Cuando la interfaz entre el medio metálico y el dieléctrico tiene una área finita, como sucede con NPs, el resultado de la interacción entre una onda plana incidente y los electrones libres del metal es una excitación no propagante, también causada por el acoplamiento entre la radiación EM y los electrones libres, denominada plasmón de superficie localizado (Localized Surface Plasmon, LSP) [6]. La curvatura de las NPs tiene dos efectos en los LSPs: la amplificación de los campos EMs dentro y fuera de la NP (en límite de campo cercano) y la excitación del LSP con iluminación directa, es decir, sin emplear métodos como la iluminación en ATR u otros [6].

Al considerar que las NPs son esféricas, se puede emplear la solución de Mie para los campos EMs incidentes (\mathbf{E}^i , \mathbf{H}^i), dados por las Ecs. (1.50), y los esparcidos (\mathbf{E}^s , \mathbf{H}^s) por la NP, dados por las Ecs. (1.53) y (1.57). Los campos EMs fuera de la NP son la suma de los campos EMs incidentes y esparcidos, por lo que el vector de Poynting [Ec. (1.6)], al considerar su promedio temporal, puede escribirse como [12]

$$\langle \mathbf{S} \rangle_t = \underbrace{\frac{1}{2} \operatorname{Re} (\mathbf{E}^i \times \mathbf{H}^{i*})}_{\langle \mathbf{S}^i \rangle_t} + \underbrace{\frac{1}{2} \operatorname{Re} (\mathbf{E}^s \times \mathbf{H}^{s*})}_{\langle \mathbf{S}^s \rangle_t} + \underbrace{\frac{1}{2} \operatorname{Re} (\mathbf{E}^i \times \mathbf{H}^{s*} + \mathbf{E}^s \times \mathbf{H}^{i*})}_{\langle \mathbf{S}^{ext} \rangle_t},$$

en donde \mathbf{S}^i y \mathbf{S}^s son los vectores de Poynting correspondientes a la onda plana incidente, con número de onda k_m y cuyo campo eléctrico tiene amplitud E_0 , y a los campos EMs esparcidos por la NP, respectivamente, y \mathbf{S}^{ext} corresponde a los productos cruzados de estos. La energía W_{abs} transportados por los campos EM que es absorbida por la NPs se calcula al integrar $\langle \mathbf{S} \rangle_t$ sobre una esfera de radio R concéntrica a la NP, cuyo radio sea mayor al radio de la NP, es decir,

$$W_{abs} = - \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\langle \mathbf{S}^i \rangle_t + \langle \mathbf{S}^s \rangle_t + \langle \mathbf{S}^{ext} \rangle_t) \cdot \hat{\mathbf{e}}_r da = W_i - W_{sca} + W_{ext}, \quad (1.82)$$

donde $W_i = 0$, pues se asume que la matriz donde se encuentra inmersa la NP no es absorbente [12]. Como W_{abs} es independiente de R , al suponer que tanto la matriz como la NP no son magnéticas, es posible emplear la expresión de \mathbf{E}^s en el de campo lejano dada por las Ecs. (1.58) y a partir de ésta calcular \mathbf{H}^s con ley de Faraday-Lenz [Ec. (1.26c)], dando como resultado que W_{sca} se calcula como [12]

$$W_{sca} = \frac{\pi \|E_0\|^2}{\omega \mu_0 k_m} \sum_{\ell}^{\infty} (2\ell + 1) \operatorname{Re}(-i\xi_{\ell}^* \xi'_{\ell}) (|a_{\ell}|^2 + |b_{\ell}|^2), \quad (1.83)$$

en donde a_{ℓ} y b_{ℓ} son los coeficientes de Mie [Ecs. (1.57)], $\xi_{\ell}(\rho) = \rho h_{\ell}^{(1)}(\rho)$ una función de Riccati-Bessel, y donde además se emplearon las propiedades de ortogonalidad de las funciones $\sin \varphi$ y $\cos \varphi$ [Ec. (1.38)], de $\tau_{\ell} \pm \pi_{\ell}$ [Ec. (1.55)], junto con la relación [12]

$$\int_{-1}^1 [\pi_{\ell}(\mu) \pi_{\ell'}(\mu) + \tau_{\ell}(\mu) \tau_{\ell'}(\mu)] d\mu = \delta_{\ell, \ell'} \frac{2\ell^2(\ell+1)^2}{2\ell+1}.$$

Definiendo la función de Racatti-Bessel $\chi_{\ell}(\rho) = -\rho y_{\ell}(\rho)$, se reescribe ξ_{ℓ} como $\xi_{\ell} = \psi_{\ell} - i\chi_{\ell}$, con $\psi_{\ell}(\rho) = \rho j_{\ell}(\rho)$. Dado que se cumple que $\chi_{\ell}\psi'_{\ell} - \psi_{\ell}\chi'_{\ell} = 1$ [12], y como ψ_{ℓ} y χ_{ℓ} son funciones reales con variables reales, se obtiene que

$$\operatorname{Re}(-i\xi_{\ell}^* \xi'_{\ell}) = \operatorname{Re}[(\chi_{\ell}^* \psi'_{\ell} - \psi_{\ell}^* \chi'_{\ell}) - i(\psi_{\ell}^* \psi'_{\ell} - \chi_{\ell}^* \chi'_{\ell})] = (\chi_{\ell}^* \psi'_{\ell} - \psi_{\ell}^* \chi'_{\ell}) = \chi_{\ell} \psi'_{\ell} - \psi_{\ell} \chi_{\ell} = 1.$$

Al sustituir $\operatorname{Re}(-i\xi_{\ell}^* \xi'_{\ell}) = 1$ en la Ec. (1.83), la energía transportada por los campos EMs esparcidos, por unidad de tiempo, es

$$W_{sca} = \frac{\pi \|E_0\|^2}{\omega \mu_0 k_m} \sum_{\ell}^{\infty} (2\ell + 1) \sum_{\ell}^{\infty} (|a_{\ell}|^2 + |b_{\ell}|^2) = I_i \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{\ell}^{\infty} (2\ell + 1) (|a_{\ell}|^2 + |b_{\ell}|^2), \quad (1.84)$$

en donde $I_i = \|\langle \mathbf{S}^i \rangle\| = \|E_0\|^2 k_m / 2\omega \mu_0$ es la irradiancia, o energía por unidad de tiempo y unidad de área, transportada por la onda plana incidente. Al escribir los campos EM incidentes en términos de las funciones π_{ℓ} y τ_{ℓ} , se calcula W_{ext} de forma análoga a W_{sca} , de donde se obtiene que

$$W_{ext} = I_i \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{\ell}^{\infty} (2\ell + 1) \operatorname{Re}(a_{\ell} + b_{\ell}). \quad (1.85)$$

De la Ec. (1.82), empleando las expresiones de W_{sca} y W_{ext} es posible calcular la energía absorbida W_{abs} por la NP. Al despejar W_{ext} de la Ec. (1.82) se obtiene que $W_{ext} = W_{abs} + W_{sca}$, razón por la que W_{ext} es la energía que se extinguíó mediante la absorción y esparcimiento de

1. TEORÍA

luz por la NP. Al normalizar W_{sca} y W_{ext} por la irradiancia de la onda plana incidente I_i , se obtienen cantidades con unidades de área, por lo que se conocen como las secciones transversales de extinción C_{ext} , absorción C_{abs} y esparcimiento C_{sca} que se relacionan como

Secciones transversales de extinción, absorción y esparcimiento

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}, \quad (1.86)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{\ell} (2\ell+1) (|a_{\ell}|^2 + |b_{\ell}|^2), \quad (1.87) \quad C_{ext} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{\ell}^{\infty} (2\ell+1) \operatorname{Re}(a_{\ell} + b_{\ell}), \quad (1.88)$$

con a_{ℓ} y b_{ℓ} , los coeficientes de Mie, dados por la Ec. (1.57).

Para poder comparar la cantidad de luz extinta por partículas esféricas de distintos radios, se emplean las eficiencias de absorción Q_{abs} , esparcimiento Q_{sca} y extinción Q_{ext} , que se calculan a través de las secciones transversales de absorción C_{abs} , esparcimiento C_{sca} y extinción C_{ext} al normalizarlas por la sección transversal geométrica de cada partícula πa^2 , dando como resultado

$$\frac{C_{ext}}{\pi a^2} = \frac{C_{ext}}{\pi a^2} + \frac{C_{sca}}{\pi a^2} \longrightarrow Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{sca}. \quad (1.89)$$

Para una NP esférica, la eficiencia de extinción Q_{ext} , al igual que los campos EMs esparcidos [Ec. (1.58)], está en términos de una expansión multipolar modulada por los coeficientes a_{ℓ} y b_{ℓ} [Ecs. (1.57)], que dependen, entre otros parámetros, de N que es el cociente del índice de refracción de la partícula $n_p(\omega)$ entre el de la matriz $n_m(\omega)$. De la Ec. (1.87) se observa que, para un multipolo ℓ fijo, la contribución de los campos EMs en la extinción de luz es máxima cuando Q_{ext} tiene un máximo [6], o bien, cuando el denominador de los coeficientes de Mie es mínimo [3]. Si se considera que la respuesta óptica de la partícula es $\varepsilon_p(\omega) = n_p^2(\omega)$, y se mantienen constantes el radio a de la NP, el índice de refracción n_m de la matriz y la longitud de onda λ de la onda plana incidente, entonces a la frecuencia $\omega_{\ell} = c(2\pi/\lambda_{\ell})$, donde el denominador de las Ecs. (1.57) es mínimo, se le denomina *modo normal* de orden ℓ [12, 30]. Los modos normales eléctricos ocurren a las frecuencias en las que se cumple la condición

$$\psi_{\ell}(Nx)\xi'_{\ell}(x) - N\xi_{\ell}(x)\psi'_{\ell}(Nx) = 0. \quad (1.90)$$

Al considerar el límite de partícula pequeña ($x = k_m a \ll 1$) para esferas inmersas en vacío ($n_m = 1$), haciendo un desarrollo en serie de Taylor de las funciones de Bessel y Hankel alrededor del origen y sustituyéndolas en la Ec. (1.90), se obtiene que los modos normales eléctricos cumplen la relación [30]

$$\varepsilon_p(\omega_{\ell}) = -\frac{\ell+1}{\ell}. \quad (1.91)$$

Si se emplea la función dieléctrica del modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)] para $\omega = \omega_{\ell}$ y se sustituye en la Ec. (1.91), al despejar ω_{ℓ} tras considerar además el límite $\gamma \rightarrow 0$ y de partícula pequeña, la expresión para la frecuencia de resonancia del modo normal del multipolo ℓ es [30]

Frecuencia de resonancia del LSP

$$\frac{\omega_\ell}{\omega_p} = \sqrt{\frac{\ell}{2\ell + 1}}. \quad (1.92)$$

Adicionalmente, si se considera la contribución de todos los órdenes multipolares ($\ell \rightarrow \infty$), la mayor frecuencia de resonancia es $\omega_\infty = \omega_p/\sqrt{2}$, que corresponde a la SPR de superficie.

Para partículas esféricas de radio arbitrario a con una función dieléctrica dada por el modelo de Drude-Sommerfeld, la frecuencia de resonancia ω_ℓ sufre un corrimiento al rojo debido al tiempo de acomplamiento a/c entre la interacción EM de la esfera y la densidad de carga inducida que corresponde al plasmón de superficie [31]. En la Fig. 1.15 se muestran las frecuencias de resonancia ω_ℓ normalizadas respecto a la frecuencia de plasma ω_p , como función del parámetro adimensional $a\omega_p/c$ para los multipolos $\ell = 1, 2, 3, 4$ y 5 . El límite de partícula pequeña [Ec. (1.92)] se recupera cuando $a \rightarrow 0$ (lado izquierdo de la gráfica en la Fig. 1.15).

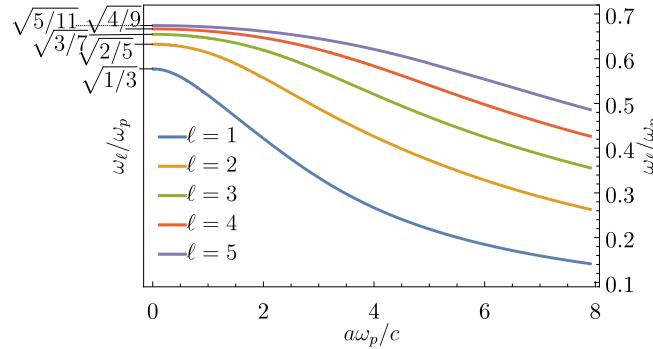


Fig. 1.15: Frecuencias de resonancia ω_ℓ/ω_p para una esfera con una función dieléctrica tipo Drude, como función del parámetro adimensional $\omega_p a/c$, para los multipolos $\ell = 1, 2, 3$ y 4 .

Para una partícula esférica con una función dieléctrica arbitraria, los modos normales corresponden a frecuencias en donde la sección transversal de extinción es máxima para contribución multipolar ℓ [23]. En la Fig. 1.16 se grafica la eficiencia de extinción Q_{ext} (línea continua azul) y la de esparcimiento Q_{abs} (línea punteada azul) como función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$ para una partícula esférica de radio $a = 30$ nm, inmersa en aire ($n_m = 1$), con una función dieléctrica tipo Drude [Ec. (1.63)] con los parámetros $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV [ver Fig. 1.16a)] y con $\hbar\omega_p = 10$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV [ver Fig. 1.16b)]. Para determinar los modos normales del campo eléctrico en la partícula se grafican, adicionalmente, las contribuciones multipolares de las eficiencias de extinción $Q_{ext}^{(\ell)}$ para $\ell = 1, 2$ y 3 , representadas por las líneas discontinuas verde, rosa y cian, respectivamente, en la escala vertical derecha. Cuando $\hbar\omega_p = 4.3$ eV, los modos normales, en términos de la longitud de onda, se excitan a $\lambda^{(1)} = 526$ nm, $\lambda^{(2)} = 462$ nm y $\lambda^{(3)} = 445$ nm, mientras que para $\hbar\omega_p = 10$ eV se excitan a $\lambda^{(1)} = 265$ nm, $\lambda^{(2)} = 211$ nm y $\lambda^{(3)} = 195$ nm.

Al considerar el caso con $\hbar\omega_p = 4.3$ eV, la extinción de luz a 2.3 eV (modo dipolar) se debe no solo al esparcimiento, sino también a la absorción dado que $Q_{ext} > Q_{sca}$; un tercio de la extinción se debe al esparcimiento, y dos tercios a la absorción. De forma distinta, para $\hbar\omega_p = 10$ eV, el esparcimiento de luz predomina en el proceso de extinción de luz a $\hbar\omega = 4.7$ eV (modo dipolar).

1. TEORÍA

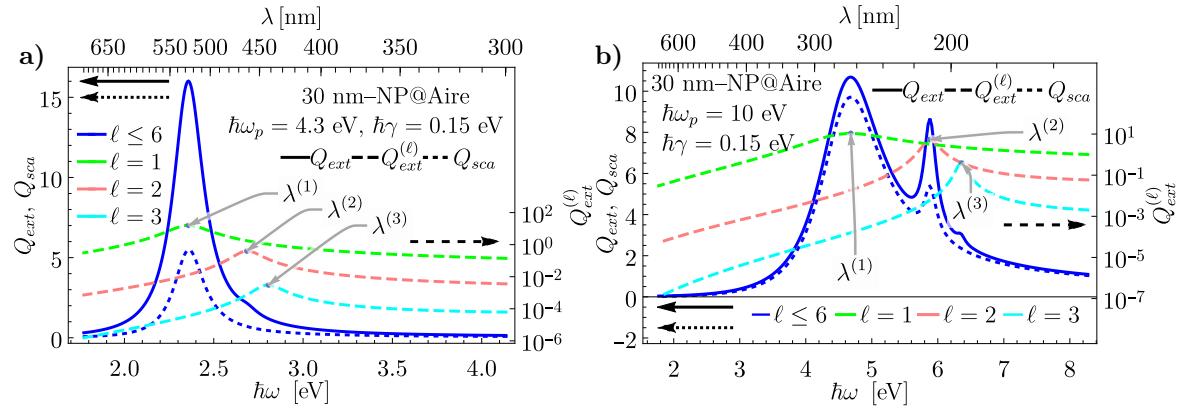


Fig. 1.16: Eficiencias de extinción Q_{ext} (línea continua azul) y esparcimiento Q_{sca} (línea punteada azul) como función de la energía $\hbar\omega$ para una partícula esférica con una función dieléctrica tipo Drude con los parámetros **a)** $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV y **b)** $\hbar\omega_p = 10$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV; los resultados se obtuvieron considerar la contribución de los primeros seis multipolos garantizando convergencia según el criterio de Wimcombe [**wimcombe**]. La contribución del multipolo ℓ en la eficiencia de extinción $Q_{ext}^{(\ell)}$ se grafica en escala logarítmica (eje vertical derecho) como función de la energía $\hbar\omega$ para localizar los modos normales; se consideraron los modos dipolares ($\ell = 1$), cuadrupolares ($\ell = 2$) y octopolares ($\ell = 3$), correspondientes a las líneas verdes, rosas y azules, respectivamente. Cuando $\hbar\omega_p = 4.3$ eV, los modos normales, en términos de la longitud de onda, se excitan a $\lambda^{(1)} = 526$ nm, $\lambda^{(2)} = 462$ nm y $\lambda^{(3)} = 445$ nm, mientras que para $\hbar\omega_p = 10$ eV se excitan a $\lambda^{(1)} = 265$ nm $\lambda^{(2)} = 211$ nm $\lambda^{(3)} = 195$ nm.

1.4. Modelo de esparcimiento coherente

La solución de Mie, en conjunto con la corrección por tamaño a la función dieléctrica para algún material, permite estudiar la respuesta electromagnética de una NP esférica individual, tales como los plasmones localizados de superficie (Localized Surface Plasmons, LSPs), empleados en la espectroscopía [3], el sensado [4] y la litografía [5]. Sin embargo, no siempre es posible emplear la respuesta EM de una partícula individual para la descripción de un sistema compuesto de muchas partículas, por lo que se han empleado diversos enfoques entre los que se encuentran la aproximación cuasiestática y las teorías de esparcimiento múltiple [32]. En el caso límite de partícula pequeña, donde el parámetro de tamaño $x = ka$, con k es el número de onda dentro de la matriz donde se encuentran inmersas las NP, suponiéndoles esféricas con un radio a , es mucho menor que la unidad, es posible emplear la aproximación cuasiestática, que considera que sólo la excitación dipolar contribuye al campo total. En particular, para la reflectancia de una monocapa de NPs, la aproximación cuasiestática conduce a una teoría de medio efectivo [32, 33]. Sin embargo, cuando el parámetro de tamaño es comparable o mayor a la unidad, una teoría de esparcimiento múltiple es necesaria, debido a la inducción de multipolos de ordenes mayores [32]. El modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) toma en cuenta la interacción de esparcidores ante la presencia de un campo eléctrico promedio; este acercamiento además incluye la contribución del esparcimiento múltiple debido a la interacción entre las NPs [11].

El cálculo de las expresiones para la reflectancia y la transmitancia en el formalismo del CSM considera el campo eléctrico total esparcido por una monocapa de NPs. En general, éste puede descomponerse en una componente coherente —respuesta promedio con una dirección de propagación bien definida— y una componente difusa —causada por las fluctuaciones y cuya propagación es en todas las direcciones— [21], como se muestra en la Fig. 1.17 en donde un arreglo

desordenado de NPs inmersas en una matriz se ilumina por una onda plana en la dirección \mathbf{k}^i , y donde las flechas rojas corresponden a los vectores de onda del campo eléctrico esparcido por NPs en la dirección coherente, mientras que las rosas corresponden a los vectores de onda del campo eléctrico esparcido difuso. Para definir los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión para una arreglo desordenado de NPs inmersas en una matriz, se toma en cuenta únicamente la componente coherente al asumir que la difusa es mucho menor [11]. Asimismo, primero se calculan los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de una monocapa de NPs suspendida en el espacio libre (Free Standing Monolayer, FSM), es decir, inmersa en un medio dieléctrico denominado matriz, seguido del efecto de introducir una interfaz con un medio denominado sustrato. La reflectancia del sistema sustrato-matriz-monocapa se resuelve al considerar multiples reflexiones en la interfaz entre las superficies dadas por la interfaz sustrato-matriz y matriz-monocapa. Este acercamiento evita el cálculo de la contribución de partículas *imagen* causadas por la interfaz entre los dieléctricos y es consistente con la aproximación de campo efectivo —en donde el campo eléctrico local es aproximado por el campo eléctrico promedio— [11].

1.4.1. Monocapa suspendida en el espacio libre

Para calcular los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión del CSM se calcula el campo eléctrico promedio esparcido por las NPs dentro de la región del espacio, caracterizado por un índice de refracción real n_m , delimitada por $-d/2 < z < d/2$, una placa de grosor d y volumen V , en donde se encuentran N nanopartículas esféricas idénticas y distribuidas espacialmente de forma aleatoria, como se observa en la Fig. 1.17. Si una onda plana $\mathbf{E}^i = E_0 e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_i$, donde se omite la dependencia temporal, y con $\hat{\mathbf{e}}_i$ un vector en el plano de polarización de la onda plana y $|\mathbf{k}^i| = k = 2\pi n_m / \lambda$, incide sobre la placa, el campo eléctrico esparcido por las NPs dentro de la placa \mathbf{E}^s , al suponer que la densidad N/V es baja, puede calcularse bajo la aproximación de esparcimiento individual (Single Scattering Approximation, SSA), en donde cada NP esparce la luz sin considerar la interacción entre el campo eléctrico esparcido por las otras [34]. al considerar la interacción del campo eléctrico incidente en la dirección \mathbf{k}^i con las N nanopartículas dentro de la placa, el campo eléctrico esparcido por todas las partículas tiene componentes espaciales en todas las direcciones, por lo que el campo eléctrico esparcido puede descomponerse en una componente coherente y una difusa, representadas en la Fig. 1.17 mediante las flechas rojas y rosas, respectivamente.

El campo eléctrico esparcido promedio $\langle \mathbf{E}^s \rangle$, que corresponde a la componente coherente, se calcula al considerar el promedio espacial de las NPs dentro de la placa al suponer que la posición de una NPs es independiente de la de las demás y que la probabilidad de encontrar el centro de una NPs (punto negro dentro de las NPs en la Fig. 1.17) dentro del volumen de la placa es uniforme, por lo que la componente coherente del campo esparcido es [35]

$$\langle \mathbf{E}^s \rangle = \begin{cases} \langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}} = i \frac{N}{V} \frac{dE_0}{2} \frac{\sin(k_z^i d)}{k_z^i d} \frac{\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^r, \hat{\mathbf{k}}^i) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{k_z^i} e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}}, & d/2 < z \\ \langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}} = i \frac{N}{V} \frac{dE_0}{2} \frac{\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^i, \hat{\mathbf{k}}^i) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i}{k_z^i} e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}}, & z < -d/2 \end{cases} \quad (1.93)$$

en donde $k_z^i = k^i \cos \theta$; \mathbf{k}^i es el vector de onda del campo eléctrico incidente $\mathbf{E}^i = E_0 e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}}$, polarizado en la dirección $\hat{\mathbf{e}}_i$; \mathbf{k}_{coh}^r es la dirección de propagación de la componente coherente

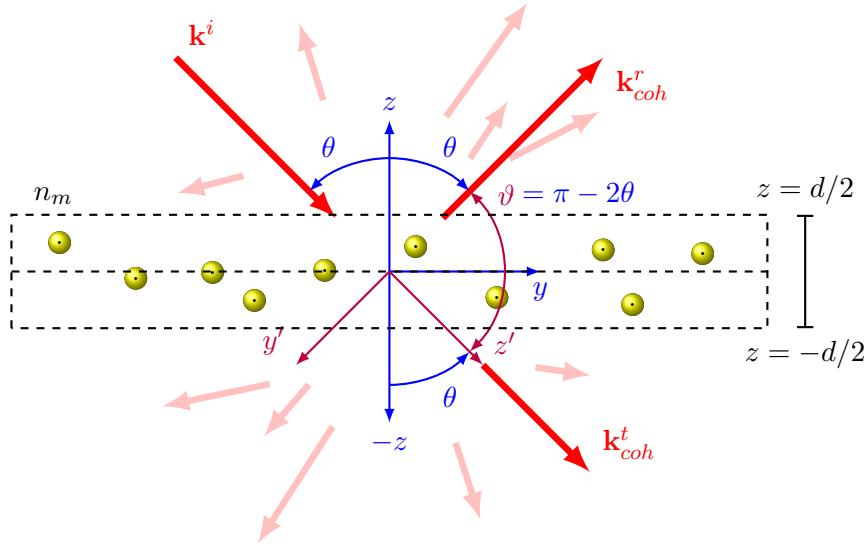


Fig. 1.17: Película de grosor d y volumen V con N partículas esféricas idénticas y una onda incidente en la dirección \mathbf{k}^i . La dirección de los campos esparcidos coherentes están dadas por \mathbf{k}_{coh}^r y \mathbf{k}_{coh}^t . Las flechas rojas sólidas representan las componentes coherentes del campo esparcido mientras que las rosas represenstan su componente difusa.

reflejada; $\mathbf{k}_{coh}^t = \mathbf{k}^i$ es la dirección de propagación de la componente coherente transmitida; y \mathbb{F} es el operador de esparcimiento de campo lejano [Ec. (1.24)] que depende de la dirección de propagación de la onda plana incidente \mathbf{k}^i y la del campo esparcido \mathbf{k}^s . El término de \mathbb{F} no limita la solución del campo eléctrico esparcido promedio al campo lejano puesto que es un resultado derivado del promediar la respuesta EM [36].

En la Fig. 1.17 se observa que la dirección de propagación de $\langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle$ en $d/2 < z$, dada por el vector de onda \mathbf{k}_{coh}^r y la de $\langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle$ en $z < -d/2$, dada por \mathbf{k}_{coh}^t , crean un ángulo θ respecto a la dirección normal a la monopaca (sistema coordenado azul). A diferencia la componente difusa (flechas rosas), la componente coherente del campo eléctrico esparcido es distinta de cero al calcular el promedio espacial, ya que los campos eléctricos esparcidos por cada NP en la placa interfieren constructivamente en las direcciones de esparcimiento $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}^i = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^t$ y $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^r$ [35]. Puesto que las NPs dentro de la placa son esféricas e idénticas, se calcula la expresión del operador de esparcimiento $\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^s, \hat{\mathbf{k}}^i)$ al comparar su expresión general [Ec. (1.24)] con la matriz de esparcimiento de Mie [Ec. (1.59)], por lo que el operador de esparcimiento de campo lejano es

$$\mathbb{F}(\hat{\mathbf{k}}^s, \hat{\mathbf{k}}^i) = \frac{1}{-ik} \begin{pmatrix} S_2(\vartheta) & 0 \\ 0 & S_1(\vartheta) \end{pmatrix}, \quad (1.94)$$

en donde ángulo entre la dirección del campo esparcido $\hat{\mathbf{k}}^s$ y del campo incidente $\hat{\mathbf{k}}^i$, se denota con ϑ , con $\vartheta = 0$ para $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^t$ y $\vartheta = \pi - 2\theta$ para $\hat{\mathbf{k}}^s = \hat{\mathbf{k}}_{coh}^r$, como se observa en la Fig. 1.17.

Al sustituir la Ec. (1.94) en la Ec. (1.93) y multiplicar las expresiones resultantes por $(3ka^3)/(3ka^3)$, con a el radio de las NPs y $k = 2\pi n_m/\lambda$, y agrupar términos, se obtienen las

expresiones

$$\langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle = -\frac{E_0}{\cos \theta_i} \frac{3}{2} \left(\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{kd}{(ka)^3} \frac{\sin(k_z^i d)}{k_z^i d} S_n(\vartheta) \hat{\mathbf{e}}_i = -\alpha \frac{\sin(k_z^i d)}{k_z^i d} S_n(\vartheta) \mathbf{E}_0, \quad (1.95a)$$

$$\langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle = -\frac{E_0}{\cos \theta_i} \frac{3}{2} \left(\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{kd}{(ka)^3} S_n(0) \hat{\mathbf{e}}_i = -\alpha S(0) \mathbf{E}_0, \quad (1.95b)$$

donde se emplea $n = 1$ para polarización s y $n = 2$ para p en las entradas no nulas de la matriz de esparcimiento de Mie $S_n(\vartheta)$ y donde se define $S(0) \equiv S_1(0) = S_2(0)$. La expresión de α en las Ecs. (1.100) en términos del parámetro de tamaño $x = ka$ es

$$\alpha \equiv \frac{3}{2} \left(\frac{N}{V} \frac{4}{3} \pi a^3 \right) \frac{kd}{x^3 \cos \theta_i} = \frac{3}{2} \frac{kd}{x^3 \cos \theta_i} f,$$

con $f = N4\pi a^3/(3V)$ la fracción volumétrica de llenado, que es el cociente entre el volumen de todas las NPs de la placa entre el volumen de ésta. Si se considera el límite $d \rightarrow 0$, lo que equivale a tener una monocapa de partículas esféricas desordenadas y al asumir que la componente difusa del campo esparcido por las partículas es despreciable en comparación a la componente coherente, es posible definir los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión en la SSA a partir de las Ecs. (1.95) como

$$r_{coh}^{SSA} = -\alpha S_n(\vartheta), \quad (1.96a)$$

$$t_{coh}^{SSA} = 1 - \alpha S(0), \quad (1.96b)$$

considerando para el coeficiente de amplitud de transmisión la contribución de la onda plana incidente en la Ec. (1.95b), y al considerar que $V = Ad$, el coeficiente α se reescribe como

$$\alpha = \frac{2\Theta}{x^2 \cos \theta_i}, \quad (1.97)$$

donde $\Theta = N\pi a^2/A$ es la fracción de cubierta, que corresponde al área proyectada por las esferas sobre el área de la placa. La distancia promedio $\langle d \rangle$ entre las NPs de una monocapa se relaciona con su fracción de cubierta Θ mediante la expresión $\Theta = \pi a^2/(2a + \langle d \rangle)^2$, como se observa en la Fig. 1.18. Entonces, la separación promedio entre las NPs de la monocapa es

$$\frac{\langle d \rangle}{a} = \sqrt{\frac{\pi}{\Theta}} - 2, \quad (1.98)$$

de donde se deduce que el valor máximo de Θ es 0.78, cuando $\langle d \rangle = 0$, y que cuando $\langle d \rangle = a$ se cumple que $\Theta = \pi/9 \approx 0.349$. El cociente entre la distancia promedio entre NPs y su radio se calcula para algunos valores en la Tab. 1.1

Tabla 1.1: Cociente entre la distancia promedio $\langle d \rangle$ entre NPs y su radio a , para una monocapa de NPs esféricas e idénticas con fracción de cubierta Θ

Θ	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
$\langle d \rangle/a$	5.93	3.60	1.96	1.23	0.80	0.51	0.29	0.12

Al analizar las Ecs. (1.96) y (1.97), para ángulos rasantes $\theta \rightarrow \pi/2$ se observa que $\alpha \rightarrow \infty$, además de que para partículas pequeñas $x \ll 1$ el producto $r_{coh}^{SSA} r_{coh}^{SSA*}$ puede tomar valores mayores a la unidad. Por tanto los coeficientes de amplitud calculadas a partir de la SSA son

1. TEORÍA

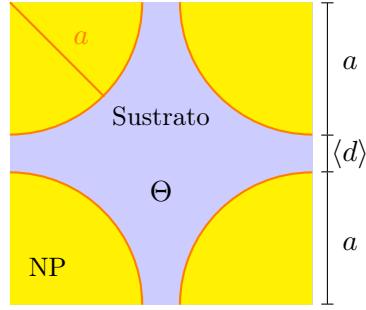


Fig. 1.18: Vista a cero grados de desde la normal de una monocapa de NPs de radio a con fracción de cubierta Θ sobre un sustrato. La separación promedio entre las NPs es $\langle d \rangle$, por lo que el área total del cuadrado es $(2a + \langle d \rangle)^2$, el de una NP es πa^2 y por tanto $\Theta = \pi a^2 / (2a + \langle d \rangle)^2$.

válidos únicamente para ángulos de incidencia no rasantes [11].

Para calcular los coeficientes de amplitud para una monocapa de NPs que no estén limitados a ángulos de incidencia bajos, se deben considerar contribuciones de esparcimiento múltiple (Multiple Scattering, MS) en el cálculo del campo eléctrico \mathbf{E}^{exc} que excita a las partículas dentro de la placa, el cual se puede descomponer como

$$\mathbf{E}^{exc} = \mathbf{E}_t^{exc} e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{E}_r^{exc} e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.99)$$

donde \mathbf{E}_t^{exc} tiene la misma polarización y dirección de propagación de $\langle \mathbf{E}_{t,SSA}^s \rangle$ y \mathbf{E}_r^{exc} , de $\langle \mathbf{E}_{r,SSA}^s \rangle$ [Ecs. (1.95)], como se observa en la Fig. 1.19. Entonces, el campo eléctrico esparcido promedio considerando el MS \mathbf{E}_{MS}^s , toma en cuenta las reflexiones y transmisiones de \mathbf{E}^{exc} según las Ecs. (1.95) en el límite $d \rightarrow 0$ [36], y la contribución del campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i , por lo que [11]

$$\langle \mathbf{E}_{r,coh}^s \rangle = \langle \mathbf{E}_{r,MS}^s \rangle = [-\alpha S_n(\vartheta) \mathbf{E}_t^{exc} - \alpha S(0) \mathbf{E}_r^{exc}] \hat{\mathbf{e}}_i e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.100a)$$

$$\langle \mathbf{E}_{t,coh}^s \rangle = \mathbf{E}^i + \langle \mathbf{E}_{r,MS}^s \rangle = [E_0 - \alpha S(0) \mathbf{E}_t^{exc} - \alpha S_n(\vartheta) \mathbf{E}_r^{exc}] \hat{\mathbf{e}}_i e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}}. \quad (1.100b)$$

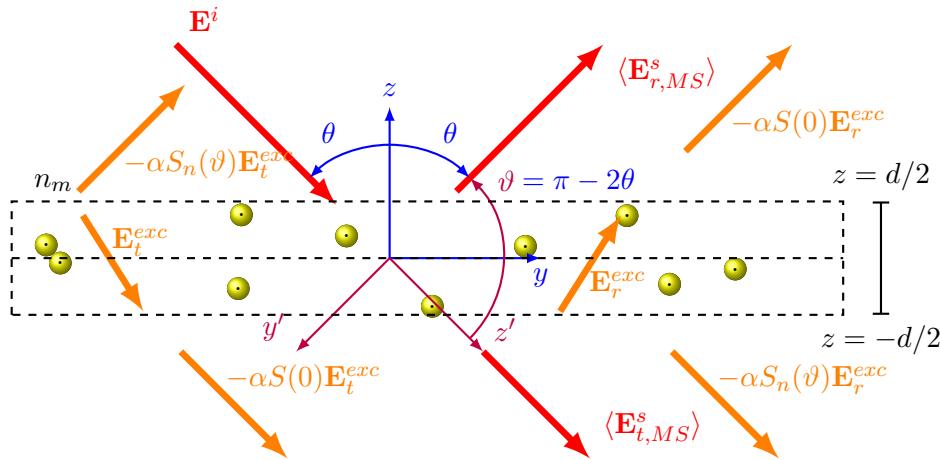


Fig. 1.19: Película de grosor $d \rightarrow 0$ con y volumen V con N partículas esféricas idénticas y una onda incidente en la dirección \mathbf{k}^i . La dirección de los campos esparcidos coherentes están dadas por \mathbf{k}_{coh}^r y \mathbf{k}_{coh}^t . Las flechas rojas sólidas representan las componentes coherentes del campo esparcido mientras que las rosas representan su componente difusa.

Para determinar la expresión del campo eléctrico que excita a las NPs en la placa \mathbf{E}^{exc}

considerando el MS¹⁶, se divide la placa donde se encuentras las NPs en dos, de grosor $d/2$ cada una, y se calcula el promedio de \mathbf{E}^{exc} en la interfaz entre las dos placas ($z = 0$) mediante autoconsistencia, por lo que las NPs en la placa no sólo son iluminadas por el campo eléctrico incidente \mathbf{E}^i , sino también por \mathbf{E}^{exc} [11]. La componente de \mathbf{E}^{exc} que se propaga en la dirección del campo eléctrico incidente \mathbf{E}_t^{exc} se calcula como el campo incidente más los campos esparcidos por las NPs en la placa superior ($0 < z < d/2$), que son igual a la suma del la transmisión del campo E_t^{exc} y a la reflexión del campo E_r^{exc} por la placa superior, es decir,

$$\mathbf{E}_t^{exc} e^{i\mathbf{k}^i \cdot \mathbf{r}} = \left[E_0 - \frac{1}{2}(\alpha S(0)E_t^{exc} + \alpha S_n(\vartheta)E_r^{exc}) \right] e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_i, \quad (1.101a)$$

donde el factor $1/2$ indica que es la respuesta EM promedio dentro de la placa. Asimismo, el campo \mathbf{E}_r^{exc} se calcula como la reflexión del campo E_t^{exc} y la transmisión del campo E_r^{exc} por la placa inferior ($-d/2 < z < 0$), por lo que su expresión es

$$\mathbf{E}_r^{exc} e^{i\mathbf{k}^r \cdot \mathbf{r}} = \left[-\frac{1}{2}(\alpha S_n(\vartheta)E_t^{exc} + \alpha S(0)E_r^{exc}) \right] e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}} \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (1.101b)$$

En la Fig. 1.20 se muestra una representación gráfica de las Ecs. (1.101), que són válidas únicamente en $-d/2 < z < d/2$.

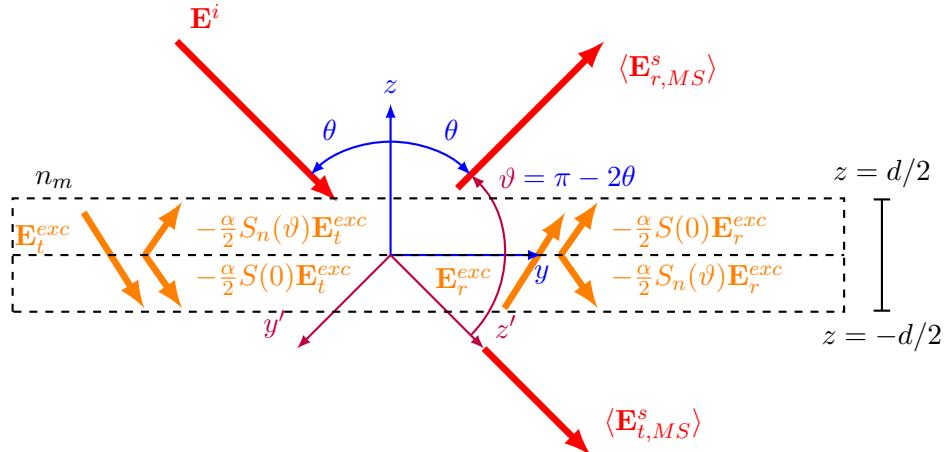


Fig. 1.20: Película de grosor $d \rightarrow 0$ con y volumen V con N partículas esféricas idénticas y una onda incidente en la dirección \mathbf{k}^i . La dirección de los campos esparcidos coherentes están dadas por \mathbf{k}_{coh}^r y \mathbf{k}_{coh}^t . Las flechas rojas sólidas representan las componentes coherentes del campo esparcido mientras que las rosas representan su componente difusa.

Al resolver las Ecs. (1.101) para E_t^{exc} y E_r^{exc} en términos del campo eléctrico incidente \mathbf{E}_0 se obtienen las expresiones

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_t^{exc} &= \frac{\left[1 + \frac{1}{2}\alpha S(0) \right]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2[S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0, \\ \mathbf{E}_r^{exc} &= \frac{-\frac{1}{2}\alpha S_n(\vartheta)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2[S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0, \end{aligned}$$

¹⁶El procedimiento descrito en este texto emplea un enfoque heurístico que se publicó en [11] sin embargo, un enfoque más riguroso se encuentra en [34].

1. TEORÍA

por lo que, al sustituir las expresiones de los campos esparcidos promedio reflejados y transmitidos [Ecs. (1.100)] se obtienen

$$\langle \mathbf{E}_{r,coh}^s \rangle = \frac{-\alpha S_n(\vartheta)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_{coh}^r \cdot \mathbf{r}},$$

$$\langle \mathbf{E}_{r,coh}^s \rangle = \frac{1 - \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\vartheta)]} \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_{coh}^t \cdot \mathbf{r}},$$

de donde es posible calcular los coeficientes de amplitud para una monocapa de NPs esféricas bajo el formalismo del CSM. Entonces, considerando que el campo eléctrico que excita a las NPs toma en cuenta el esparcimiento múltiple y que la componente coherente del campo esparcido es mucho mayor que la contribución de la componente difusa, así como $\vartheta = \pi - 2\theta$, se obtiene que

Coeficientes de amplitud del CSM

$$r_{coh} = \frac{-\alpha S_n(\pi - 2\theta)}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta)]}, \quad (1.102a)$$

$$t_{coh} = \frac{1 - \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta)]}{1 + \alpha S(0) + \frac{1}{4}\alpha^2 [S^2(0) - S_n^2(\pi - 2\theta)]}, \quad (1.102b)$$

con $n = 1$ para polarización s , $n = 2$ para p y $S(0) = S_1(0) = S_2(0)$.

1.4.2. Monocapa sobre un sustrato

Las Ecs. (1.102) son los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de una onda plana \mathbf{E}^i que incide a un ángulo θ sobre una monocapa de NPs esféricas, idénticas, de radio a e índice de refracción n_p , localizadas de forma aleatoria e inmersa en una matriz con índice de refracción n_m . Sin embargo, en la realidad las NPs no pueden estar suspendidas en un espacio libre, sino que están soportadas sobre un sustrato, de índice de refracción n_s ; adicionalmente la incidencia del haz de luz puede ser tanto en configuración externa, como se muestra en la Fig. 1.21a), como en interna, es decir ATR, como se muestra en la Fig. 1.21b).

En las Fig. 1.21 se observa que el ángulo θ a evaluar r_{coh} y t_{coh} en las Ecs. (1.102) depende del medio por el que incide el campo eléctrico de la onda plana, con dirección \mathbf{k}^i . En incidencia externa, Fig. 1.21a), la onda plana incide sobre las NPs a un ángulo θ_i dado que no interactúa con la interfaz matriz-sustrato y no modifica su trayectoria. De forma contraria, en una configuración ATR, Fig. 1.21b), la onda plana cruza la interfaz sustrato-matriz, por lo que se refracta a un ángulo θ_t dado por la ley de Snell, e incide a la monocapa en $\theta = \theta_t$. Además de considerar el ángulo con el que la onda plana ilumina a las NPs, se debe calcular la contribución del sustrato en la reflectancia R y transmitancia T , que también depende de medio por donde incida la onda plana.

Para calcular los coeficientes de amplitud del sistema matriz-monocapa-sustrato, es decir, en incidencia externa, se consideran las múltiples reflexiones del sistema, mostradas en la Fig. 1.22. Cuando la onda plana con amplitud E_i incide en la monocapa, en $z = 2a$, se presenta una primera reflexión dada por el CSM, es decir que la amplitud del campo eléctrico en la primera

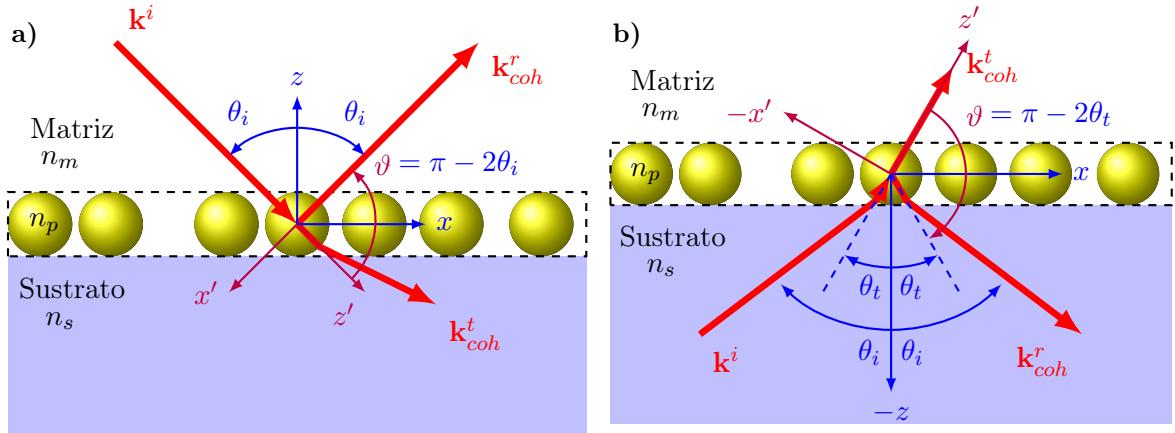


Fig. 1.21: Esquema de la reflexión coherente de una monocapa de NPs esféricas suspendida en una matriz con índice de refracción n_m y soportada por un sustrato con índice de refracción n_s en **a)** incidencia externa y **b)** en configuración ATR. El sistema coordenado azul es colocado sobre la monocapa y con el eje z normal a ésta; el sistema coordenado morado se alinea, en su dirección z , con la dirección de propagación de la luz al incidir sobre la NP, por lo que es el sistema coordenado empleado en la solución de Mie.

reflexión es $r_{coh}E_i$. La segunda reflexión se presenta tras dos transmisiones en la monocapa y una reflexión en la interfaz matriz-sustrato, con una diferencia de fase $2\beta = 2(2ak_m \cos \theta)$ respecto a la primera reflexión, es decir, que la amplitud de la segunda reflexión es $t_{coh}^2 r_{ms} e^{i2\beta} E_i$. En la tercera reflexión hay dos transmisiones en la monocapa, dos reflexiones en la interfaz matriz-sustrato, y una reflexión en la monocapa; al considerar la diferencia de camino óptico con la primera reflexión, la amplitud de la tercera reflexión es $t_{coh}^2 r_{coh} r_{ms}^2 e^{i4\beta} E_i$. Al considerar el resto de las reflexiones, se obtiene que el coeficiente de amplitud de reflexión r del sistema es

$$r = r_{coh} + t_{coh}^2 r_{ms} e^{i2\beta} + t_{coh}^2 r_{coh} r_{ms}^2 e^{i4\beta} + t_{coh}^2 r_{coh}^2 r_{ms}^3 e^{i6\beta} + t_{coh}^2 r_{coh}^3 r_{ms}^4 e^{i8\beta} + \dots \quad (1.103)$$

Para el cálculo del coeficiente de amplitud de transmisión t del sistema se hace un procedimiento análogo al de r : la primera transmisión ocurre después de una transmisión en la monocapa, una transmisión en la interfaz matriz-sustrato y una diferencia de fase de β , por lo que la amplitud de la primera transmisión es $t_{coh} t_{ms} e^{i\beta}$. Para la m -ésima transmisión se presentan $m-1$ reflexiones con la monocapa y $m-1$ con el sustrato, además de una fase de $(2m-1)\beta$, es decir,

$$t = t_{coh} t_{ms} e^{i\beta} + t_{coh} r_{ms} r_{coh} t_{ms} e^{i3\beta} + t_{coh} r_{ms}^2 r_{coh}^2 t_{ms} e^{i5\beta} + t_{coh} r_{ms}^3 r_{coh}^3 t_{ms} e^{i7\beta} + \dots \quad (1.104)$$

Al factorizar $r_{ms} t_{coh}^2 e^{2i\beta}$ en la Ec. (1.103), a excepción del primer término r_{coh} , y factorizar $t_{coh} t_{ms} e^{i\beta}$ en la Ec. (1.104), se obtienen las expresiones

$$\begin{aligned} r &= r_{coh} + r_{ms} t_{coh}^2 e^{2i\beta} \left[1 + r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta} + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^2 + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^3 + \dots \right], \\ t &= t_{coh} t_{ms} e^{i\beta} \left[1 + r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta} + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^2 + (r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta})^3 + \dots \right], \end{aligned}$$

y dado que $\|r_{coh} r_{ms} e^{2i\beta}\| < 1$, es posible reescribir los coeficientes de amplitud del sistema como

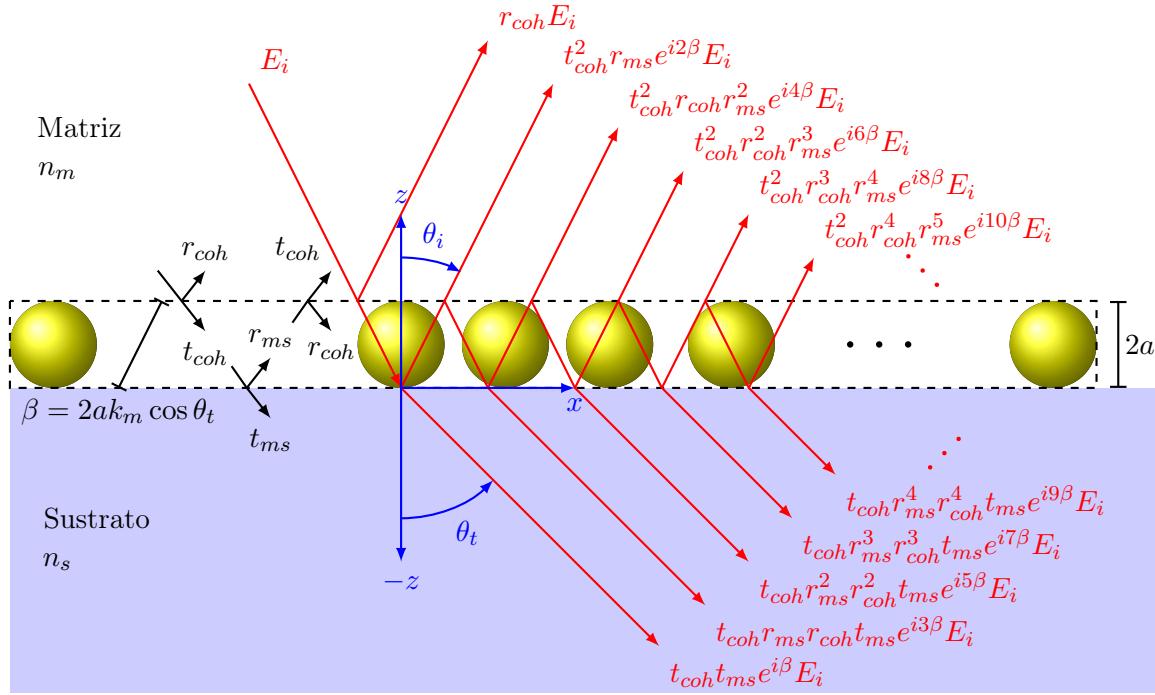


Fig. 1.22: Esquema de las múltiples reflexiones en incidencia externa del sistema matriz-monocapa-sustrato producidos por una onda plana \mathbf{E}_i que incide en la interfaz de un sustrato, con índice de refracción n_s , que sostiene a una monocapa de NPs esféricas de radio a inmersa en una matriz con n_m , a un ángulo θ_i respecto a la dirección normal a la interfaz. Las reflexiones y transmisiones en la interfaz sustrato-matriz ($z = 0$) es descrita por los coeficientes de amplitud de Fresnel [Ecs. (1.10)–(1.13)], mientras que en la interfaz monocapa-matriz ($z = 2a$) las reflexiones y transmisiones son descritas por el CSM [Ecs. (1.102)]. Los coeficientes de amplitud son evaluados en θ_i en $z = 2a$. En los coeficientes de amplitud $r_{\alpha\beta}$ y $t_{\alpha\beta}$ el medio de incidencia del haz de luz es α y el de transmisión en β .

Coeficientes de amplitud dados por el CSM en incidencia externa

$$r = r_{coh}(\theta_i) + \frac{r_{ms}(\theta_i)t_{coh}(\theta_i)e^{i2\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_i)r_{ms}(\theta_i)e^{2i\beta}}, \quad t = \frac{t_{ms}(\theta_i)t_{coh}(\theta_i)e^{i\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_i)r_{ms}(\theta_i)e^{2i\beta}}, \quad (1.105b)$$

con $\beta = 2ak_0n_m \cos \theta_i$.

Cuando se considera que el haz de luz incide sobre el sistema con un ángulo θ_i en una configuración ATR, el haz de luz se refleja por la interfaz sustrato-matriz ($z = 0$) a un ángulo θ_t pero se transmite a un ángulo θ_t . El haz de luz ilumina a las NPs al ángulo θ_t , y a este mismo ángulo se refleja y transmite a través de la monocapa (en $z = 2a$), como se observa en la Fig. 1.23, donde, por claridad, los subíndices sm corresponden a los coeficientes de Fresnel evaluados en θ_i , mientras que ms y coh , en θ_t . De forma análoga al caso de incidencia externa, los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión del sistema son

$$r = r_{sm} + t_{sm}r_{coh}r_{ms}e^{i2\beta} + t_{sm}r_{coh}^2r_{ms}e^{i4\beta} + t_{sm}r_{coh}^3r_{ms}^2e^{i6\beta} + t_{sm}r_{coh}^4r_{ms}^3e^{i8\beta} \dots, \quad (1.106)$$

$$t = t_{sm}t_{coh}e^{i\beta} + t_{sm}r_{coh}r_{ms}t_{coh}e^{i3\beta} + t_{sm}r_{coh}^2r_{ms}^2t_{coh}e^{i5\beta} + t_{sm}r_{coh}^3r_{ms}^3t_{coh}e^{i7\beta} + \dots, \quad (1.107)$$

donde $\beta = 2ak_m \cos \theta_t$. Al factorizar $t_{sm}r_{coh}t_{ms}e^{2i\beta}$ en la Ec. (1.106) y $t_{sm}t_{coh}e^{i\beta}$ en la Ec. (1.107), y considerar que $\|r_{coh}r_{ms}e^{i2\beta}\| < 1$, los coeficientes de amplitud están dados por

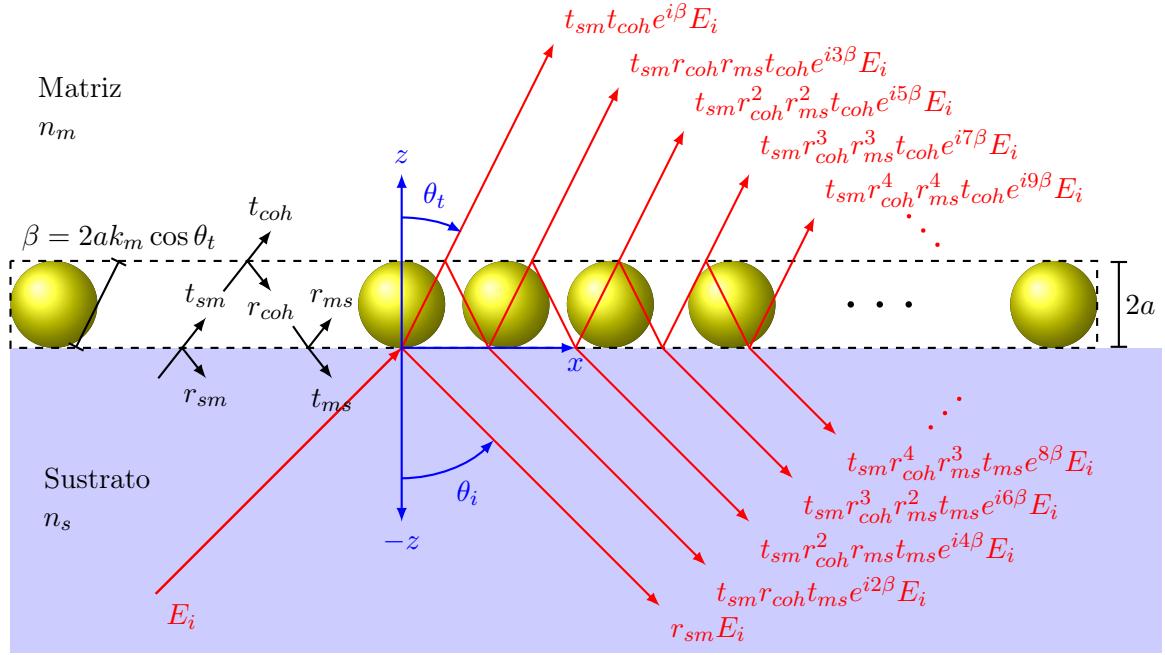


Fig. 1.23: Esquema de las múltiples reflexiones en ATR del sistema matriz-monocapa-sustrato producidos por una onda plana \mathbf{E}_i que incide en la interfaz de un sustrato, con índice de refracción n_s , que sostiene a una monocapa de NPs esféricas de radio a inmersa en una matriz con n_m , a un ángulo θ_i respecto a la dirección normal a la interfaz. Las reflexiones y transmisiones en la interfaz sustrato-matriz ($z = 0$) es descrita por los coeficientes de amplitud de Fresnel [Ecs. (1.10)–(1.13)] en θ_i , mientras que en la interfaz monocapa-matriz ($z = 2a$) las reflexiones y transmisiones son descritas por el CSM [Ecs. (1.102)] en θ_t . En los coeficientes de amplitud $r_{\alpha\beta}$ y $t_{\alpha\beta}$ el medio de incidencia del haz de luz es α y el de transmisión en β .

$$\begin{aligned}
 r &= r_{sm} + t_{sm}r_{coh}t_{ms}e^{2i\beta} \left[1 + r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta} + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^2 + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^3 + \dots \right], \\
 &= r_{sm} + \frac{t_{sm}r_{coh}t_{ms}e^{2i\beta}}{1 - r_{ms}r_{coh}e^{i2\beta}}, \\
 t &= t_{coh}t_{ms}e^{i\beta} \left[1 + r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta} + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^2 + (r_{coh}r_{ms}e^{2i\beta})^3 + \dots \right] = \frac{t_{coh}t_{ms}e^{i\beta}}{1 - r_{ms}r_{coh}e^{i2\beta}}.
 \end{aligned} \tag{1.108}$$

Es posible reescribir la Ec. (1.108) empleando las relaciones de Stokes¹⁷, por lo que se obtiene

Coefficientes de amplitud de CSM en configuración ATR

$$r = \frac{r_{sm}(\theta_i) + r_{coh}(\theta_t)e^{i2\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_t)r_{sm}(\theta_i)e^{i2\beta}}, \tag{1.109a}$$

$$t = \frac{t_{sm}(\theta_i)t_{coh}(\theta_t)e^{i\beta}}{1 - r_{coh}(\theta_t)r_{ms}(\theta_t)e^{i2\beta}}, \tag{1.109b}$$

con $\beta = 2ak_0n_m \cos \theta_t$.

¹⁷Las relaciones de Stokes se deducen a partir de la invariancia de las ecuaciones de Maxwell ante inversiones temporales ($t \rightarrow -t$), y relacionan a los coeficientes de amplitud r y t evaluados en θ_i y θ_t para una interfaz entre medios no absorbentes. Las relaciones de Stokes son [15, 35] $r_{it}(\theta_i) = -r_{ti}(\theta_t)$, $t_{it}(\theta_i) = 1 + r_{it}(\theta_i)$, y $t_{ti}(\theta_t) = 1 + r_{it}(\theta_t)$.

Capítulo 2

Resultados numéricos

Para estudiar la respuesta electromagnética (EM) de una monocapa de nanopartículas (NPs) inmersa en un medio dieléctrico, denominado matriz, y soportada sobre un sustrato dieléctrico, se emplea el formalismo del modelo de esparcimiento coherente (Coherent Scattering Model, CSM) para calcular la reflectancia R y transmisiacia T del sistema [11]. El CSM proporciona expresiones analíticas de los coeficientes de amplitud de reflexión r y transmisión t de la monocapa cuando está suspendida en el espacio libre (Free Standing Monolayer, FSM) [Ecs. (1.102)], y para el sistema matriz-monocapa-sustrato tanto en incidencia externa [Ecs. (1.105)] como interna, o bien en una configuración de reflexión total atenuada (Attenuated Total Reflection, ATR) [Ecs. (1.109)]. En la primera sección de este capítulo se calcula la respuesta EM de una monocapa de NPs esféricas considerando que la función dieléctrica de las NPs que conforman la monocapa está dada por el modelo de Drude-Sommerfeld [Ec. (1.63)], que depende de sólo dos parámetros: la frecuencia de plasma ω_p , que sintoniza las resonancias plasmónicas de superficie (Surface Plasmon Resonances, SPRs), y la constante fenomenológica de amortiguamiento γ , que ajusta el ancho de cada SPR. En caso de identificar en el cálculo de la reflectancia y transmitancia de una monocapa de NPs excitaciones distintas a las SPRs de partículas individuales (Single Particles SPR, SP-SPRs), como el *modo guiado* reportado en [7] y [8], también denominado resonancia de red de plasmón de superficie (Surface Plasmon Lattice Resonance, SPLR), la elección de ω_p y γ evita el traslape entre ambas excitaciones y facilita la identificación de cada modo. En la segunda sección se emplean las correcciones por tamaño para partículas esféricas de las funciones dieléctricas del oro y de la plata, para identificar si un modo semejante al modo guiado se encuentra en monocapas formadas con NPs de materiales reales, así como las características de la monocapa para que pueda ser empleada en el biosensado.

2.1. Resultados con el modelo de Drude-Sommerfeld

En la primera subsección se analiza la reflectancia de una FSM empleando el modelo de Drude-Sommerfeld con parámetros $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV [ver Fig. 1.9a)], y comparando la respuesta EM de la monocapa con la de una partícula individual. En la segunda subsección se estudia la reflectancia de una monocapa soportada en configuración de reflexión interna atenuada, ver Fig. 1.14a), empleando el modelo de Drude-Sommerfeld en un primer caso con los parámetros $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV, y posteriormente con $\hbar\omega_p = 10$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV [ver Fig. 1.9b)]

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

para modificar la longitud de onda de las SP-SPRs; ulteriormente se calcula la reflectancia de la monocapa considerando variaciones en la fracción de cubierta Θ y el radio a de las NPs, parámetros que modifican las proporciones del sistema, tales como la distancia promedio entre las NPs, y la cantidad de electrones libres sobre la monocapa. Adicional al cálculo de la reflectancia, se calculó la transmitancia de la monocapa para las dos funciones dieléctricas, con $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\omega_p = 10$ eV, para corroborar que los modos distintos a las SP-SPRs tienen un comportamiento semejante a un modo guiado.

2.1.1. Reflectancia de una monocapa suspendida en aire

Para el cálculo de la reflectancia mediante el CSM de una FSM suspendida en una matriz con $n_m = 1.33$, modelando al agua en el espectro visible [INDREF]. Se empleó la Ec. (1.17) con el coeficiente de amplitud de reflexión coherente r_{coh} [Ec. (1.102a)]. En la Fig. 2.1 se muestran los resultados de la reflectancia R en función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ del haz incidente (escala inferior), como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega = hc/\lambda$ (escala superior). La frecuencia de plasma empleada para la función dieléctrica tipo Drude fue $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y la constante fenomenológica de amortiguamiento $\hbar\gamma = 0.15$ eV (que corresponden a 288.5 nm y 8,270 nm, respectivamente). Se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. En el renglón superior de la Fig. 2.1, gráficas de **i**) a **v**), se muestra la reflectancia para polarización p , mientras que en el renglón inferior se presentan las gráficas para polarización s , **vi**) – **x**). La línea punteada vertical verde en $\lambda \approx 658$ nm corresponde a la SP-SPR dipolar ($\ell = 1$), mientras que la línea vertical rosa punteada en $\lambda \approx 561$ nm corresponde a la excitación del modo cuadrupolar ($\ell = 2$).

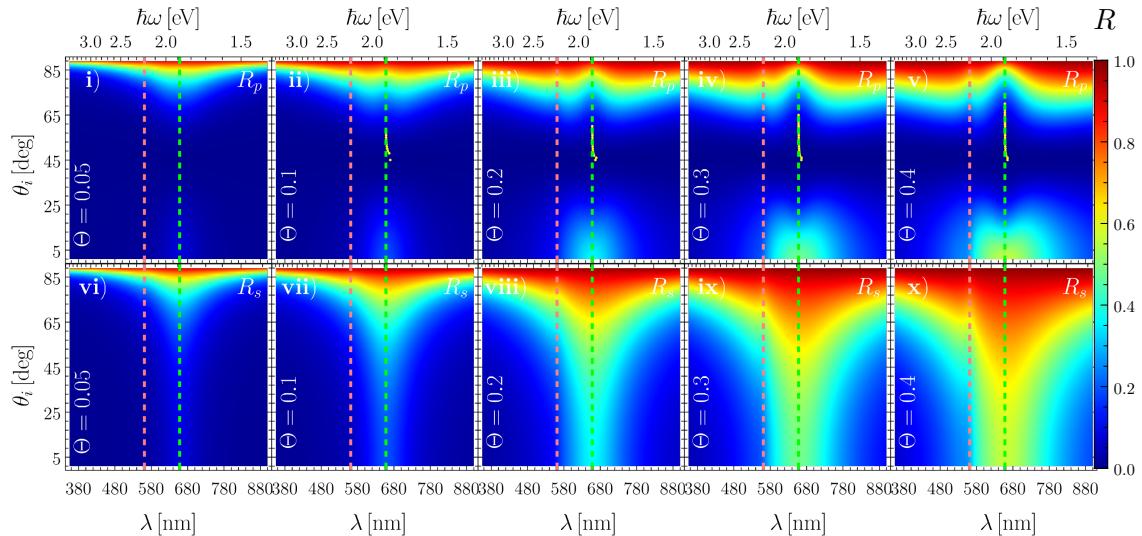


Fig. 2.1: Gráficas de la reflectancia para una FSM como función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ (escala inferior), como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [**i**] – **v**] muestran los resultados de reflectancia para polarización p y las del renglón inferior [**i**] – **v**] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y distintas fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (658 nm) y cuadrupolar (561 nm), respectivamente.

La reflectancia para polarización p [Fig. 2.1 **i**) – **v**)] es cero para el ángulo de Brewster $\theta_B = 45^\circ$ y para regiones alejadas de las SP-SPRs (líneas punteadas verticales verde y rosa

localizadas en 658 nm y 561 nm, respectivamente). En la gráfica **v**), $\Theta = 0.4$, se observa a 561 nm (escala inferior) y $\theta_i > 50^\circ$ que $R \approx 0$ sin embargo, la reflectancia aumenta para longitudes de onda mayores y menores a 658 nm. Conforme la fracción de cubierta disminuye, gráficas **iii**) y **iv**), la extinción de luz a 561 nm es menos evidente y para las fracciones de cubierta $\Theta = 0.1$ y 0.05, gráficas **ii**) y **i**), ya no es apreciable la extinción de luz a la frecuencia de la SP-SPR dipolar. En contraparte, para polarización s [Fig. 2.1 **vi** – **x**] la reflectancia es apreciable para todo ángulo de incidencia a las frecuencias de las SP-SPRs.

Para comparar la respuesta EM de una FSM al variar la fracción de cubierta, se grafican en la Fig. 2.2 cortes de la reflectancia para $\theta_i = 65^\circ$, ángulo en donde se extingue la luz reflejada al rededor de la SP-SPR dipolar para fracciones de cubierta $\Theta > 0.2$ en la Fig. 2.1. Se muestran cortes de la reflectancia tanto para un haz incidente con polarización p R_p [Fig. 2.2a)], como uno con polarización s R_s [Fig. 2.2b)]. Para la polarización p se presenta un mínimo en la reflectancia alrededor de 658 nm para fracciones de cubierta mayores a $\Theta = 0.05$. Los mínimos de R_p a la frecuencia de la SP-SPR dipolar son más pronunciados conforme aumenta la fracción de cubierta sin embargo, para $\Theta = 0.05$ se observa un máximo en lugar de un mínimo. Para polarización s , se presenta un máximo en la reflectancia a 658 nm para todos los valores de Θ . Para las fracciones de cubierta mayores, $\Theta = 0.3$ y $\Theta = 0.4$, se observa un mínimo en la reflectancia alrededor de 561 nm para ambas polarizaciones, lo que corresponde a la SP-SPR cuadrupolar.

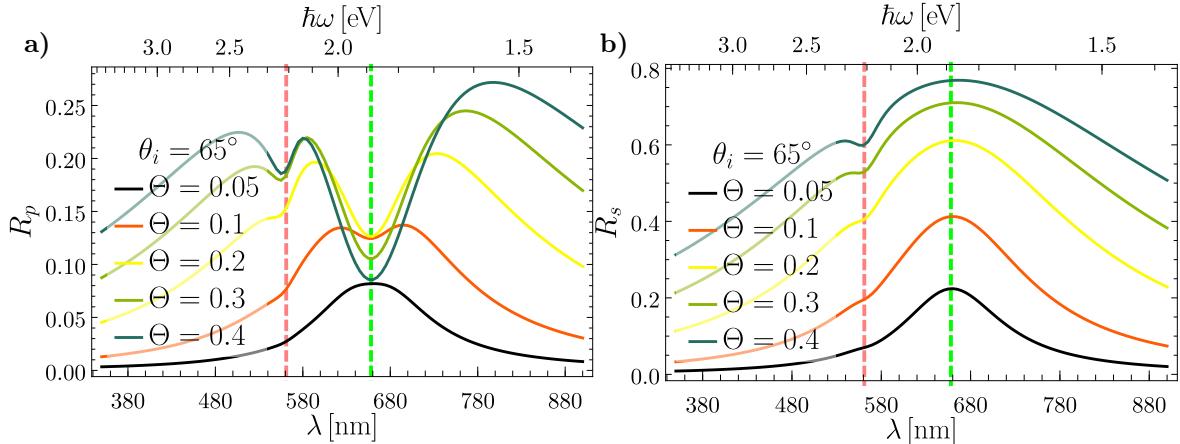


Fig. 2.2: Cortes de la Fig. 2.1 a $\theta_i = 65^\circ$ de reflectancia de una FSM de NPs esféricas de radio $a = 30$ nm en polarización a) p y b) s como función tanto de la longitud de onda λ (escala inferior), como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (658 nm) y cuadrupolar (561 nm), respectivamente.

Al calcular la distancia mínima promedio $\langle d_{min} \rangle$ entre las NPs de $a = 30$ nm mediante la Tab. (??), se obtiene que $\langle d_{min} \rangle = 177.8$ nm para $\Theta = 0.05$. El análisis de una partícula individual es válido para el caso de $\Theta = 0.05$ (en negro en la Fig. 2.2), debido a la distancia promedio entre las NPs, por tanto, la presencia del máximo en la reflectancia en la SP-SPRs dipolar (línea punteada vertical verde) corresponde a una cota mínima en R_p debido al espaciamiento de cada una de las NPs; como se observa en las gráficas de las eficiencias de extinción y de espaciamiento graficadas en la Fig. 1.16.

En las Figs. 2.1 y 2.2 se observa la respuesta EM de una monocapa de NPs suspendida en un medio con $n_m = 1.5$ al interactuar con una onda plana. Si se considera la presencia de

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

un sustrato que soporte la monocapa, se puede estar en configuración de incidencia externa o interna, según sea el medio de incidencia de la onda plana. Para incidencia externa, a todo ángulo de incidencia, una onda plana ilumina a las NPs de la monocapa por lo que, respecto al caso de la FSM, la posición de los máximos y mínimos de la reflectancia no cambiarán y los valores de R presentarán un decrecimiento, debido al sustrato que disminuye el contraste entre índice de refracción de las NPs en la monocapa y el medio de transmisión. Por otro lado, para el caso de incidencia interna y ángulos mayores al ángulo crítico $\theta_c = \arcsin(n_m/n_s)$, las NPs en la monocapa son iluminadas por ondas evanescentes, por tratarse de un configuración en ATR, por lo que es posible observar cambios en la respuesta EM de la monocapa, como sucede cuando se tiene una placa continua y se excitan plasmones polaritones de superficie.

2.1.2. Reflectancia y transmitancia de una monocapa soportada sobre un sustrato en configuración de reflexión total atenuada

La respuesta EM de una monocapa de NPs, suspendida en una matriz con índice de refracción n_m y soportada por un sustrato con índice de refracción n_s , se calcula al emplear la Ec. (1.17) con el coeficiente de amplitud de reflexión r de la Ec. (1.109a). Para comparar los resultados de la reflectancia R para una FSM y una monocapa en configuración ATR, se emplean los parámetros utilizado en los cálculos de las Figs. 2.1 y 2.2 ($n_m = 1.33$, $a = 30$ nm, $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV) considerando un sustrato con índice de refracción $n_s = 1.5$, pues el índice de refracción del vidrio BK7 es $n_{BK7} = 1.50 \pm 0.05$ en un intervalo de longitud de onda entre 334.1 nm y 2,325.4 nm [37]. En la Fig. 2.3 se presentan los resultados de la reflectancia R en función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ del haz incidente (escala inferior) como de la energía del haz $\hbar\omega$ (escala superior). Las gráficas i) – v) en la Fig. 2.3 corresponden a la polarización p , mientras que las gráficas vi) – x) a polarización s . Al igual que para la FSM, se consideraron los casos para la fracción de cubierta $\Theta = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las SP-SPRs corresponden a la línea vertical verde punteada en $\lambda \approx 658$ nm para el modo dipolar y la línea vertical rosa punteada en $\lambda \approx 561$ nm para el modo cuadrupolar. Adicionalmente, los puntos amarillos en la Fig. 2.3 corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores al ángulo crítico entre el sustrato y la matriz ($\theta_c \approx 62.5^\circ$) y longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar.

En la Fig. 2.3 se observa que $R \approx 1$ para ángulos mayores al ángulo crítico, $\theta_c \approx 62.5^\circ$ excepto en dos regiones: a las longitudes de onda correspondientes a las SP-SPRs (líneas punteadas verticales) y en una región a longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar (puntos amarillos). La disminución en la reflectancia después del ángulo crítico alrededor de la SP-SPR cuadrupolar (561 nm) es resultado de la extinción de luz debido a la presencia de las NPs y es apreciable tanto para polarización p como para s , siendo más evidente para las fracciones de cubierta consideradas mayores. Por ejemplo, en el panel superior de la Fig. 2.3, la excitación cuadrupolar de una sola partícula es apreciable en $\lambda \approx 658$ nm cuando R_p disminuye para $\Theta = 0.4$, gráfica v), en comparación a $\Theta = 0.05$, i). A pesar de que este comportamiento es análogo para la polarización s , panel inferior de la Fig. 2.3, los valores de R_s a las frecuencias de las SP-SPRs son mayores que los de R_p , como se observa al comparar las gráficas de los cálculos con $\Theta = 0.3$: iv) para R_p y ix) para R_s .

La respuesta óptica de la monocapa a 658 nm es distinto para cada polarización. Mientras que en polarización p , gráficas i)-v), la SP-SPR dipolar se aprecia para todos los valores de Θ

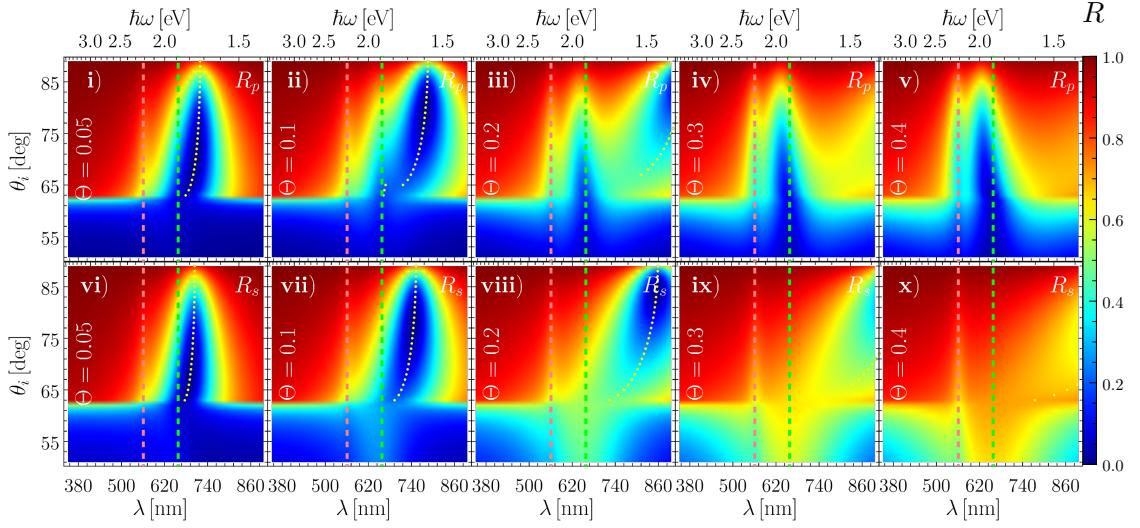


Fig. 2.3: Gráficas de la reflectancia de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior) así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [i] – v)] muestran los resultados de reflectancia para polarización p y las del renglón inferior [vi] – x)] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y distintas fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (658 nm) y cuadrupolar (561 nm), respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar.

escogidos, para polarización s , gráficas vi)-x), esto sólo ocurre cuando Θ toma valores cercanos a cero. Adicional a la región cercana a las SP-SPRs, se observan mínimos en la reflectancia para ángulos de incidencia mayores al ángulo crítico y para longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar, los cuales están representados por los puntos amarillos en la Fig. 2.3. Dado que los puntos amarillos corresponden a una excitación que ocurre energías menores en comparación a las SP-SPRs, ésta no puede ser plasmónica de partícula individual, por lo que especula que se debe a una respuesta colectiva como la resonancia de red del plasmón de superficie (Plasmon Surface Lattice Resonance, PSLR) reportada en [8]. Al comparar las gráficas en la Fig. 2.3 se observa que la posible excitación colectiva se corre al rojo conforme aumenta la fracción de cubierta Θ , o bien, que para valores de Θ cercanos a cero se comporta como la SP-SPR dipolar, comportamiento más evidente en polarización p que en s [ver ii) y vi) y x)]

Dado que la presunta excitación colectiva presenta un mínimo en la reflectancia al rededor de $\theta_i = 75^\circ$ para los casos de fracción de cubierta analizados en la Fig. 2.3, se presentan cortes de la reflectancia a este ángulo en la Fig. 2.4, en donde las líneas punteadas verticales corresponden a las longitudes de onda de las SP-SPRs (verde para la excitación dipolar y rosa para la cuadrupolar). En polarización p , Fig. 2.4a), y polarización s , la excitación de la monocapa para todos los valores de Θ alrededor de $\lambda \approx 561$ nm coincide con la SP-SPR cuadrupolar. La reflectancia a la longitud de onda de la SP-SPR cuadrupolar disminuye conforme la fracción de cubierta crece, por lo que se relaciona con la cantidad de NPs presentes en la monocapa. De forma distinta, la excitación dipolar de partícula individual (658 nm) no se aprecia para todos los casos estudiados en la Fig. 2.4 y sólo coincide para $\Theta = 0.3$ nm; para $0.2 \leq \Theta$ se presenta un corrimiento al azul de la SP-SPR dipolar, mientras que para $\Theta = 0.05$ (línea sólida negra) se corre al rojo, empalmándola con el presunto modo colectivo de la monocapa. El mínimo en la reflectancia a $\lambda \approx 715$ nm se atribuye al modo colectivo y no a la SP-SPR debido a que el

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

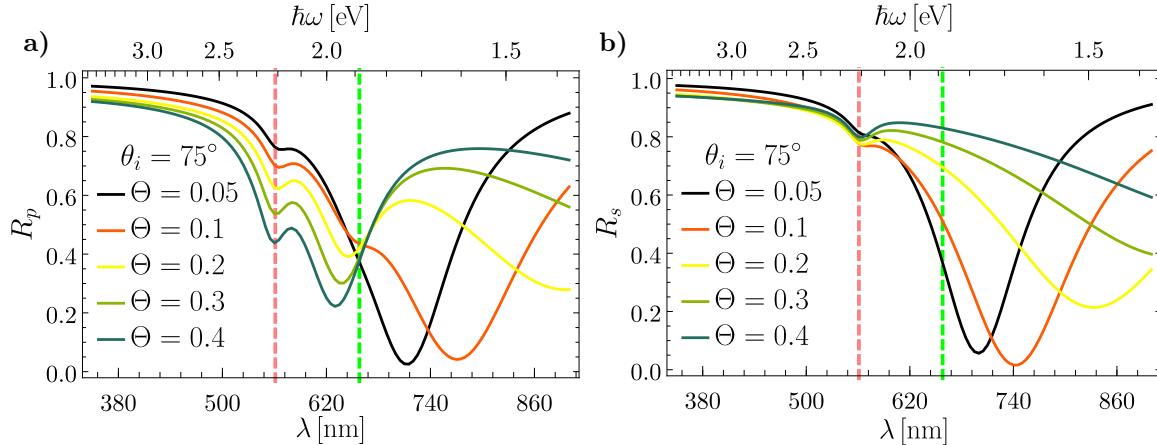


Fig. 2.4: Cortes de la Fig. 2.3 a $\theta_i = 75^\circ$ de reflectancia de una monocapa en configuración ATR de NPs esféricas de radio $a = 30$ nm en polarización **a)** p y **b)** s como función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dieléctrica tipo Drude para las NPs son $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar (658 nm) y cuadrupolar (561 nm), respectivamente.

la reflectancia toma valores cercanos a cero, comportamiento no spreciable para los corrimientos al azul de la SP-SPR dipolar. Para el caso de polarización s , no hay corrimientos al azul de la SP-SPR dipolar, sino sólo se aprecia el presunto modo colectivo a $\lambda > 658$ nm.

Los mínimos a $\lambda > 650$ nm, que corresponden al presunto modo colectivo, presentan un corrimiento al rojo conforme la fracción de cubierta de la monocapa aumenta para ambas polarizaciones, contrario al comportamiento observado en las excitaciones dipolares de partícula individual de la monocapa observadas en la Fig. 2.4a) entre 561 nm y 658 nm. Otra diferencia entre las excitaciones en λ mayores a las SP-SPRs y los corrimientos al azul de éstas, es que la disminución en el valor de R no es monótona, sino que el decrecimiento en R es máximo a fracciones de cubierta medias. Por lo anterior, los mínimos en R_p y R_s localizados a longitudes de onda mayores a la de los modos plasmónicos de partícula individual no son corrimientos de las excitaciones multipolares de una partícula, sino una probable respuesta colectiva de las NPs en la monocapa. El corrimiento al rojo del modo colectivo es mayor para polarización p que para s , como se observa para $\Theta = 0.1$ (línea naranja sólida), en donde al mínimo en R se localiza a 765 nm para p y a 740 nm para s .

Para $\Theta = 0.3$ y 0.4 , el presunto modo colectivo se separa de la SP-SPRs dipolar (línea punteada vertical verde) a longitudes mayores a 900 nm, por lo que no son apreciables en la Fig. 2.4. Sin embargo, al escoger valores de Θ entre 0.05 y 0.2, es posible sintonizar la resonancia del presunto modo colectivo entre 715 nm y 890 nm para polarización p , o bien, entre 715 y 815 para polarización s . Si el presunto modo colectivo depende no sólo de la fracción de cubierta de la monocapa, sino también del material de las NPs, su posición cambiará al incrementar la frecuencia de plasma en el modelo de Drude, que caracteriza la respuesta EM de las NPs y modifica la posición de las SP-SPRs: al considerar $\hbar\omega_p = 10$ eV las SP-SPRs se corren al azul. Los resultados de la reflectancia de un sistema monocapa con los parámetros empleados en la Fig. 2.3, pero con $\hbar\omega_p = 10$ eV, se muestran en la Fig. 2.5. Las líneas verticales punteadas verde y rosa en 342 nm y 262 nm corresponden a las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar, respectivamente, mientras que los puntos amarillos corresponden al presunto modo colectivo .

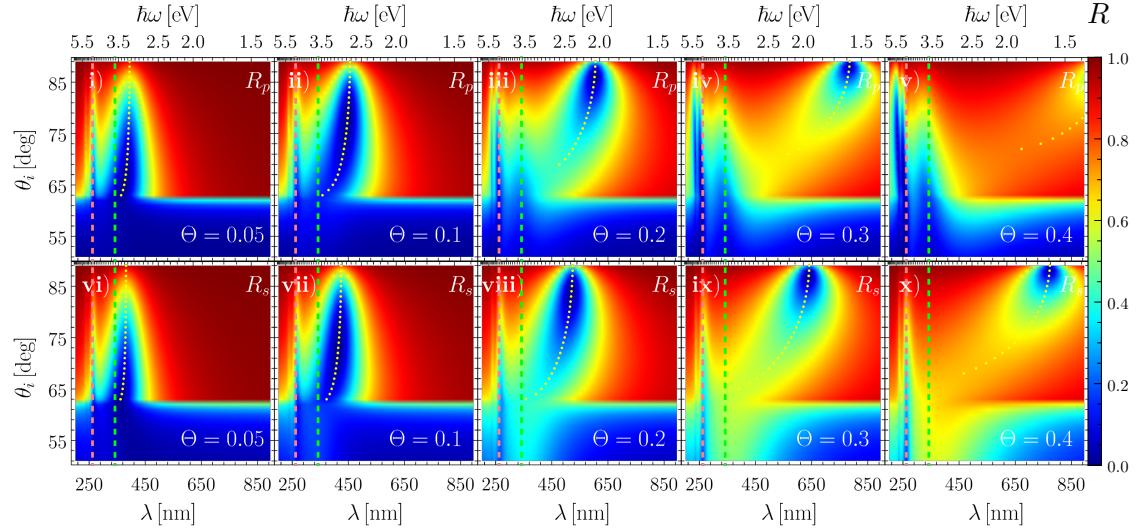


Fig. 2.5: Gráficas de la reflectancia de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\hbar\omega_p = 10$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [i] – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi] – x)] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm y distinas fracciones de cubierta Θ : 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Las líneas verticales punteadas verdes, rosas y cianas corresponden a las SP-SPRs dipolar (342 nm), cuadrupolar (262 nm) y octopolar (195 nm), respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar.

En las gráficas mostradas en la Fig. 2.5 ($\hbar\omega_p = 10$ eV) se aprecian características semejantes a las observadas en la Fig. 2.3 donde se empleó $\hbar\omega_p = 4.3$ eV. La excitación de la SP-SPR dipolar (líneas verticales punteadas rosas) sólo es apreciable para polarización p y para $\Theta = 0.05$ para polarización s . Para ambas polarizaciones la reflectancia disminuye para $\theta_i > \theta_c = 62.5^\circ$ y valores de λ cercanos a la SP-SPR cuadrupolar (líneas verticales punteadas rosas), así como en longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar, es decir, en la presunta excitación colectiva (puntos amarillos); de igual forma, el corrimiento al rojo de la presunta excitación colectiva respecto a la SP-SPR dipolar es mayor para polarización p que para s . Asimismo, al modificar el parámetro $\hbar\omega_p$ de 4.3 eV a 10 eV se sintonizó la presunta excitación colectiva a longitudes de onda menores, por ejemplo, para $\Theta = 0.3$, para todo ángulo de incidencia θ_i , la presunta excitación colectiva se encuentra a $\lambda < 900$ nm para $\hbar\omega_p = 10$ eV, mientras que para $\hbar\gamma = 4.3$ eV el modo colectivo ya no se apreciaba en el espectro visible, como se puede observar en las gráficas iv) y ix) de las Figs. 2.3 y 2.5.

Dado que la elección del parámetro ω_p sintoniza tanto las SP-SPRs como el presunto modo colectivo, la separación entre estos puede modificarse. Para comparar con el caso de $\hbar\omega_p = 4.3$ eV [Fig. 2.4], se grafica en la Fig. 2.6 cortes de la reflectancia graficada en la Fig. 2.5, donde se emplea $\hbar\omega_p = 10$ eV, a $\theta_i = 75^\circ$ para ambas polarizaciones, Fig. 2.6a) para p y Fig. 2.6b) para s , en función de la longitud de onda, para una monocapa de NPs de radio $a = 30$ nm y fracciones de cubierta consideradas en la Fig. 2.5; las líneas punteadas verde y rosa corresponden a las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar, respectivamente. Para ambas polarizaciones y para todas las fracciones de cubierta, se presenta una excitación a la longitud de onda correspondiente a la SP-SPR octopolar $\lambda = 240$ nm, la cual se corre al azul para polarización p pero no para s , al igual que la SP-SPR cuadrupolar al rededor de 262 nm (línea punteada vertical rosa). De forma semejante a la elección del parámetro $\hbar\omega_p = 4.3$ eV, para $\hbar\omega_p = 10$ eV la reflectancia de

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

la monocapa a $\theta_i = 75^\circ$ (Fig. 2.4) para $0.2 \leq \Theta$, se presenta un corrimiento al azul de la SP-SPR dipolar (línea punteada vertical verde). Para $\Theta = 0.05$ y 0.1 , también para polarización p , al igual que para todos los valores de Θ para s , no se distingue la SP-SPR dipolar, sino que se presenta el presunto modo colectivo a longitudes de onda mayores a 342 nm.

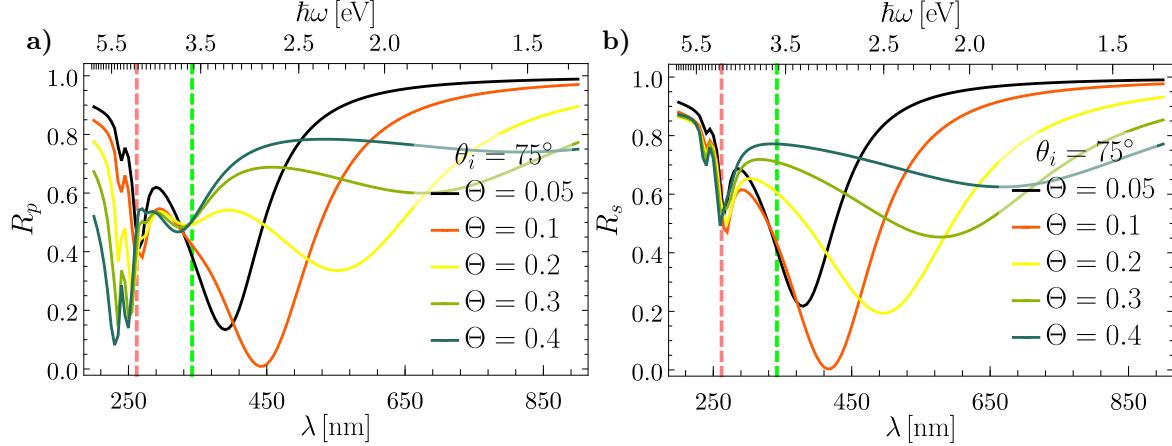


Fig. 2.6: Cortes de la Fig. 2.5 a $\theta_i = 75^\circ$ de reflectancia de una monocapa en configuración ATR de NPs esféricas de radio a en polarización a) p y b) s como función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dielectrónica tipo Drude para las NPs son $\hbar\omega_p = 10$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron $\Theta: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$ y 0.4 . Las líneas verticales punteadas verdes, rosas y cianas corresponden a las SP-SPRs dipolar (342 nm), cuadrupolar (262 nm) y octopolar (195 nm), respectivamente.

Los mínimos en la reflectancia en $\lambda > 342$ nm se atribuyen a una respuesta colectiva. Las excitaciones del presunto modo colectivo con $\hbar\omega_p = 10$ eV se comportan de manera análoga al caso de $\hbar\omega_p = 4.3$ eV: se corren al rojo conforme aumenta la fracción de cubierta y su presencia es más evidente para fracciones de cubierta media, siendo $\Theta = 0.2$ cuando la reflectancia en la excitación del presunto modo colectivo alcanza el valor mínimo de reflectancia. Cuando $\Theta = 0.05$ (líneas negras en la Fig. 2.6) la excitación del presunto modo colectivo se separa de la SP-SPR dipolar 40 nm para ambas polarizaciones mientras que para $\Theta = 0.2$ la excitación del presunto modo colectivo se separa de la SP-SPR dipolar 120 nm y 100 nm para polarización p y s , respectivamente, es decir, que la separación entre ambas excitaciones es menor que cuando se consideró $\hbar\omega_p = 4.3$ eV en la Fig. 2.4 (en donde para $\Theta = 0.2$ la presunta excitación colectiva se separó de la SP-SPR dipolar más de 240 nm). Sin embargo, la anchura a media altura (Full Width at Half Maximum, FWHM) $\Delta\lambda_{FWHM}$ de la presunta excitación colectiva es mayor para $\hbar\omega_p = 10$ eV en comparación a $\hbar\omega_p = 4.3$ eV. Por ejemplo, para $\Theta = 0.05$ y $\hbar\omega_p = 4.3$ eV, $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 200$ nm para polarización p y $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 100$ nm para s (ver Fig. 2.4), mientras que para $\hbar\omega_p = 10$ eV, $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 300$ nm para polarización p y $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 130$ nm para s (ver Fig. 2.6).

Ya que el presunto modo colectivo sufre un corrimiento al rojo al aumentar la fracción de cubierta, se analizó si el comportamiento es semejante a cambios en el radio a de las NPs. Este análisis se llevó a cabo dado que tanto el radio a como la fracción de cubierta Θ modifican el volumen neto de material plasmónico, es decir, la cantidad de electrones libres en la monocapa aumenta, así como la distancia mínima promedio $\langle d_{min} \rangle$ entre las NPs. Si los mínimos en R a energías menores que la de la SP-SPR dipolar son sensibles al radio de las NPs, como lo son con la fracción de cubierta, se corrobora que esta excitación se debe a un efecto colectivo de las NPs.

Los resultados de la reflectancia de una monocapa con $\Theta = 0.3$, inmersa en un medio con índice de refracción $n_m = 1.5$ y soportada por un sustrato con índice de refracción $n_m = 1.5$, se muestran en la Fig. 2.7, como función del ángulo de incidencia, tanto de la longitud de onda λ (escala inferior) como de la energía $\hbar\omega$ (escala superior) del haz incidente. Se consideraron NPs con una respuesta EM dada dada por una función dieléctrica tipo Drude [Ec. (1.63)] con los parámetros $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV, cuyos radios a fueran los siguientes: 3 nm, 5 nm, 10 nm y 20 nm. La reflectancia en polarización p se presenta en las gráficas **i)** – **iv)**, mientras que en s , en las gráficas **v)** – **viii)**. Las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar corresponden a las líneas punteadas verde y rosa, respectivamente. Para $a = 3$ nm y 5 nm la excitación dipolar se localiza en $\lambda \approx 615$ nm, para el radio $a = 10$ nm en $\lambda \approx 620$ nm y $a = 20$ nm en $\lambda \approx 635$ nm, mientras que la SP-SPR cuadrupolar se localiza en 551 nm para $a \leq 10$ nm y para el caso $a = 20$ nm, $\lambda = 555$ nm.

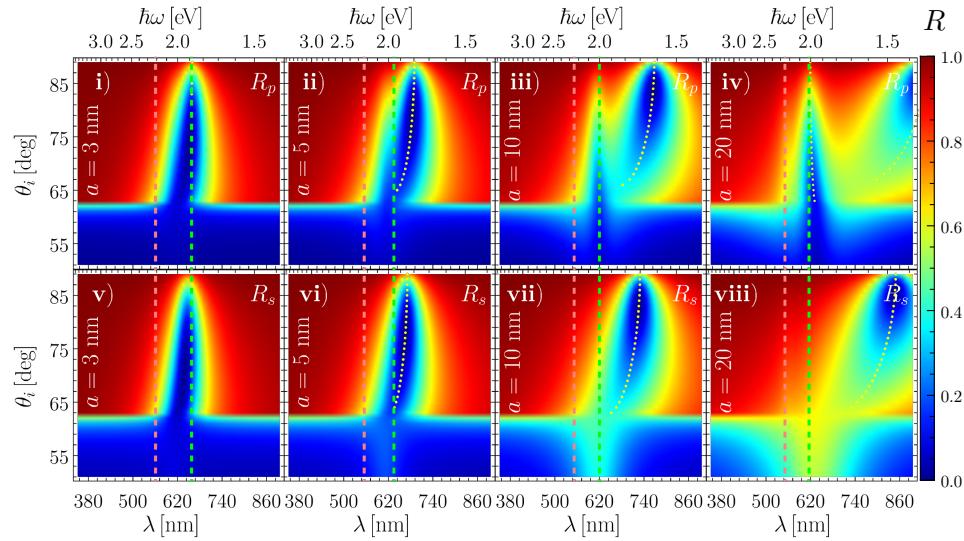


Fig. 2.7: Gráficas de la reflectancia de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [**i)** – **v)**] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [**vi)** – **x)**] para polarización s , donde se consideró una fracción de cubierta $\Theta = 0.3$ y NPs de radio a : 3 nm, 5 nm, 10 nm y 20 nm. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar, respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

En la Fig. 2.7 (variación de a) la respuesta EM de la monocapa es análoga al de la Fig. 2.3 (variación de Θ) puesto que se presentan dos regiones en $\theta_i > \theta_c = 62.5^\circ$ donde se cumple que $R < 1$: en λ cercanas a las SP-SPRs y en longitudes de onda mayores a la excitación dipolar de una partícula. La distancia entre estas regiones aumenta al crecer el radio de las NPs, al igual que lo hacía al aumentar la fracción de cubierta, ademas de que esta distancia es mayor para polarización p , que para s . Asimismo, la SP-SPR dipolar sólo es apreciable para polarización p a partir de NPs con radios mayores a 10 nm; para s la resonancia sólo es apreciable para ángulos menores al ángulo crítico ($\theta_c \approx 62.5^\circ$). Dado que la excitación a energías menores a las de las SP-SPRs (puntos amarillos) se modifica al aumentar el radio de las NPs, y no solo al cambiar el valor de la fracción de cubierta, esta excitación corresponde a un modo coletivo ya que responde a la cantidad neta de material plasmónico —es decir, de electrones libres— presentes en la monocapa. Para analizar la respuesta EM de la monocapa al aumentar el radio de las NPs,

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

y compararla con la variación en Θ en la Fig. 2.3, se grafica la reflectancia a $\theta_i = 75^\circ$.

En la Fig. 2.8 se presentan cortes de la reflectancia graficada en la Fig. 2.7 a $\theta_i = 75^\circ$. Dado que la longitud de onda de las SP-SPRs depende del radio de las NPs, la excitación dipolar para los tamaños de partículas utilizadas corresponde a la región verde entre 615 nm y 635 nm, mientras que la cuadrupolar corresponde a la región rosa entre 551 nm y 555 nm. En los resultados de la reflectancia para polarización p , graficados en la Fig. 2.8a), la excitación cuadrupolar sólo es apreciable para $a = 20$ nm, y la SP-SPR dipolar se identifica para los radios de 10 nm y 20 nm (líneas amarillas y verdes) como un mínimo en R_p a $\lambda \approx 620$ nm. Para $a = 5$ nm, la reflectancia $\lambda \approx 620$ nm no es mínima, sin embargo se presenta un cambio en la pendiente de la reflectancia a dicha longitud de onda; adicionalmente, en 690 nm, la reflectancia para $a = 5$ nm tiene un mínimo con $R_p < 0.1$, el cual se atribuye al modo colectivo. Para $a = 3$ nm (línea negra) no se manifiesta la SP-SPR dipolar sino únicamente el mínimo correspondiente al modo colectivo a 650 nm. A partir del comportamiento de R_p para $a = 3$ nm y $a = 5$ nm a 620 nm, así como el corrimiento al azul de la excitación del modo colectivo al aumentar el radio de las NPs en la monoca, se concluye que para NPs con radios tiendo a cero, la excitación colectiva corresponde a la de partícula individual.

Para polarización s , Fig. 2.8b), la respuesta cuadrupolar sólo se observa para $a = 20$ nm y, como ocurrió en casos pasados, la SP-SPR dipolar no es apreciable. Los mínimos de la reflectancia dentro del rango de la SP-SPR dipolar se corren al rojo conforme crece el radio y la disminución en el valor de R es mucho menor que la disminución observada en la Fig. 2.4a) (respuesta EM de la monocalpa de NPs tipo Drude con $\hbar\omega_p = 4.3$, $a = 30$ nm y variaciones en Θ) para la SP-SPR dipolar. Las excitaciones a $\lambda > 620$ nm en la Fig. 2.8 siguen las tendencias observadas en el modo colectivo, se atribuyen a éste y se corrobora que la excitación colectiva se traslape con la SP-SPR dipolar cuando el radio de las NPs tiende a cero, también para polarización s .

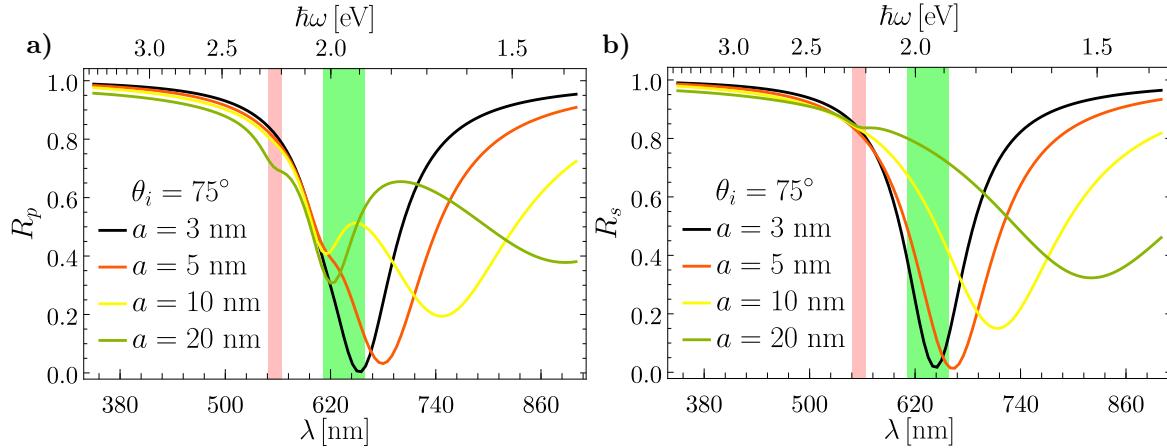


Fig. 2.8: Cortes de la Fig. 2.7 a $\theta_i = 75^\circ$ de las gráficas de reflectancia de una monocapa en configuración ATR (Fig. 2.7) de NPs esféricas de fracción de cubierta $\Theta = 0.3$ en polarización a) p y b) s en función de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los parámetros de la función dielectrica tipo Drude para las NPs son $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV y las fracciones de cubierta consideradas fueron a : 3 nm, 5 nm, 10 nm y 20 nm. La SP-SPR dipolar para los tamaños de partículas utilizadas corresponde la región verde entre 500 nm y 512 nm, mientras que la cuadrupolar corresponde a la región rosa entre 456 nm y 561 nm.

La respuesta óptica de la monocapa correspondiente al modo colectivo presenta, a un valor de θ_i fijo (Figs. 2.4, 2.6 y 2.8), un ensanchamiento de la excitación, así como un corrimiento al rojo de ésta, al aumentar la fracción de cubierta de la monocapa o el radio de las NPs que la

conforman. La excitación colectiva también se corre al rojo al aumentar el ángulo de incidencia, como se observa en las Figs. 2.3, 2.5 y 2.7 y los valores de la reflectancia, a las longitudes de onda de la excitación colectiva, es menor conforme aumenta el ángulo de incidencia, como se evidencia en los casos con $\Theta = 0.3$ y 0.4 ; otro efecto en la elección del ángulo de incidencia es la disminución del ancho de la resonancia al aumentar θ_i . La SP-SPR dipolar coincide con la excitación colectiva cuando los radios de la NPs de la monocapa, o su fracción de cubierta, tienden a cero y cuando los ángulos de incidencia son cercanos al ángulo crítico θ_c . Asimismo, para polarización p la SP-SPR dipolar es apreciable en la reflectancia y distinguible del modo colectivo, mientras que para s no se aprecia la SP-SPR dipolar. El valor de la reflectancia a las longitudes de onda de la excitación colectiva, así como su ancho, son dependientes del material de las NPs, por ejemplo, para $a = 30$ nm y a $\theta_i = 75^\circ$ $\hbar\omega_p = 4.3$ eV (Fig. 2.4) la reflectancia toma el valor más cercano a cero en 715 nm al escoger $\Theta = 0.05$ pero para $\hbar\omega_p = 10$ eV (Fig. 2.6) esto ocurre con $\Theta = 0.1$ a $\lambda = 440$ nm.

Dado que el modo colectivo estudiado se presenta a energías menores a la de las SP-SPRs, ésta no es una excitación plasmónica, de forma semejante que las PSLRs reportadas en [7] y [8]. Sin embargo, las PSLRs son una excitación colectiva que se presenta en un arreglo ordenado de nanocilindros [7] y [8] que, además, cuenta con las características de un modo guiado, es decir, que la energía se propaga a través de la monocapa de nanocilindros [7]. El modo colectivo para sistemas desordenados de NPs esféricas idénticas (puntos amarillos en las Figs. 2.3, 2.5 y 2.7) se caracterizó mediante los mínimos en la reflectancia a las longitudes de onda de excitación λ_{exc} , mayores a las de las SP-SPRs. Si la transmitancia T de la monocapa evaluada en λ_{exc} no es máxima, entonces el modo colectivo presenta características de un modo guiado, semejante a las PSLRs.

En la Fig. 2.9 se muestran los cálculos de la reflectancia R , la transmitancia T y la suma de éstas ($R+T$) de una monocapa de NPs inmersa en un medio con índice de refracción $n_m = 1.5$ y soportada por un sustrato con índice de refracción $n_s = 1.5$, en función del ángulo de incidencia θ_i , así como de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior), tanto para polarización p [i]–[iii]) como para s [iv]–[vi]). Fueron seleccionados para $\hbar\omega_p = 4.3$ eV [Fig. 2.9a)] los parámetro $\Theta = 0.2$ y $a = 25$ nm puesto que el modo colectivo para estos valores se encuentra dentro del espectro visible para todo valor de θ_i . Para $\hbar\omega_p = 10$ eV los parámetros de la monocapa escogidos fueron $\Theta = 0.3$ y $a = 30$ nm, en donde se localizó al modo colectivo al rededor de 500 nm y 850 nm, a pesar de que las SP-SPR se encuentran en el ultra violeta.

Para ambos casos analizados en la Fig. 2.9, $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\omega_p = 10$ eV, se observa que para valores de λ cercanos a los de las SP-SPRs (líneas punteadas verticales) la reflectancia R presenta máximos locales para ángulo de incidencia $\theta_i < \theta_c \approx 62.5^\circ$, debido al esparcimiento de luz a esa longitud de onda, y mínimos locales para $\theta_i > \theta_c$, causado por la extinción de luz (tanto esparcimiento como absorción). De forma contraria, la transmitancia T es cercana a cero para todo θ_i en los valores de λ cercanos a los de las SP-SPRs. La suma de R y T [en la Fig. 2.9, iii) y vi)] en los valores de λ que corresponden a las SP-SPRs, es menor a la unidad debido a que en esta región las NPs, en el límite de partícula individual, las NPs absorben más eficientemente en comparación a su esparcimiento; en particular para $\hbar\omega_p = 4.3$ eV las NPs de radio $a = 30$ nm la contribución de la absorción es tres veces la del esparcimiento cuando se excita el modo dipolar [ver Fig. 1.16a)], mientras que para $\hbar\omega_p = 10$ eV el esparcimiento es el predominante [ver Fig. 1.16a)]. Sin embargo, las NPs no absorben en longitudes de onda mayores a la de la SP-SPR

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

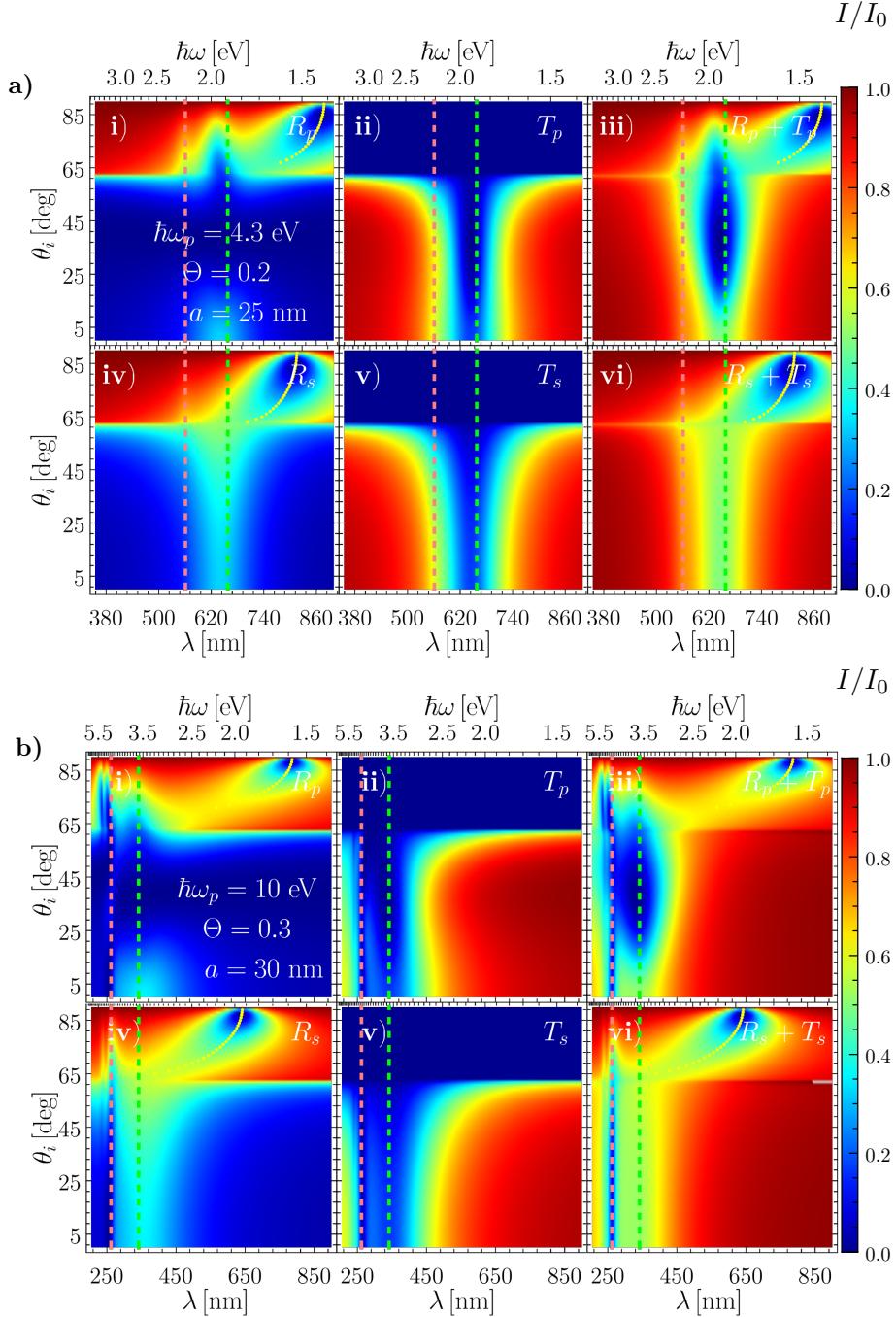


Fig. 2.9: Gráficas de reflectancia R , transmitancia T y la suma de éstas $R + T$ de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior) así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una función dieléctrica tipo Drude con a) $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV y b) $\hbar\omega_p = 10$ eV y $\hbar\gamma = 0.15$ eV. Las gráficas en el renglón superior [i) – ii)] muestran los resultados de reflectancia para polarización p y las del renglón inferior [iv) – vi)] para polarización s , donde se consideraron NPs de radio $a = 30$ nm. Las líneas verticales punteadas verdes corresponden a la SP-SPRs dipolar (658 nm y 342 nm para $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\omega_p = 10$ eV, respectivamente), y las rosas a la SP-SPR cuadrupolar (561 nm y 262 nm para $\hbar\omega_p = 4.3$ eV y $\hbar\omega_p = 10$ eV, respectivamente). Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R , y $R + T$ para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

dipolar (líneas punteadas verdes) por lo que la extinción de luz en el modo colectivo (puntos amarillos en R y $R + T$) se debe al esparcimiento de los campos EMs debido a la interacción de la onda evanescente que incide sobre las NPs y éstas. Dado que la transmitancia es igual a cero en los valores de θ_i y λ correspondientes al presunto modo colectivo, el esparcimiento de luz no ocurre en la dirección transmitida coherente, como tampoco a la reflejada, por lo que se le atribuye el comportamiento de un modo guiado.

El estudio de la excitación distinta de las SP-SPRs presente en los cálculos de la reflectancia de una monocapa de NPs esféricas e idénticas, permite catalogarlo como un modo colectivo dado que su respuesta es más apreciable al aumentar la fracción de cubierta Θ y el radio a de las NPs. Asimismo, al analizar la extinción de luz en los cálculos de R y T , es posible catalogar a la excitación atípica presente en la monocapa como un modo colectivo y guiado puesto que se presenta a longitudes de onda en donde las NPs no absorben y el esparcimiento de luz no corresponde a la componente coherente y, por hipótesis en la construcción del CSM, la componente difusa es despreciable respecto a ésta. Tras la caracterización de la excitación atípica como un modo guiado y colectivo, que es sintonizable según los parámetros de la monocapa, empleando el modelo de Drude-Sommerfeld para la función dieléctrica de las NPs, se analiza si esta excitación colectiva es apreciable en materiales más realistas. En la siguiente sección se presentan los resultados de la respuesta EM de una monocapa conformado por NPs de oro y plata, es decir, empleando como función dieléctrica de las NPs la corrección por tamaño de los datos experimentales para el oro y plata en bulto de [13].

2.2. Resultados con materiales reales: Au y Ag

Con la finalidad de presentar la respuesta óptica de una monocapa de NPs conformadas por materiales realista, se emplea en esta sección la función dieléctrica con corrección por tamaño para NPs esféricas de oro [Fig. 1.11a)] y de plata [Fig. 1.11b)]. La elección de NPs de oro y plata surge a partir de su uso en el biosensado [4], así como por su biocompatibilidad [38, 39]. Los cálculos realizados corresponden a la reflectancia y transmitancia en configuración ATR, puesto que en el análisis con las funciones dieléctrica tipo Drude fue en donde se observó la presencia de un modo distinto a las excitaciones de partículas individuales. Asimismo, se realizó el análisis de la transmitancia para corroborar que las excitaciones presentes para materiales realistas presentan un comportamiento semejante al modo guiado reportado en [7] y [8], también observado en sistemas de NPs desordenadas con una función dieléctrica tipo Drude.

En la Fig. 2.10 se muestran los cálculos de la reflectancia R , empleando el CSM, de una monocapa de NPs esféricas idénticas de oro con un radio de $a = 25$ nm, inmersa en una matriz de agua ($n_m = 1.5$) y soportada por un sustrato con un índice de refracción $n_s = 1.5$, que es iluminada por una onda plana en una configuración ATR. La reflectancia se grafica como función del ángulo de incidencia θ_i y tanto de la longitud de onda λ (escala inferior), como de la energía en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Se consideraron las fracciones de cubierta $\Theta = 0.1, 0.125, 0.15$ y 0.2 (garantizando la condición de una muestra diluida para el CSM), así como la polarización de la onda plana incidente: las gráficas i)-iv) corresponden a la polarización p y v)-viii) a s . Las líneas punteadas verticales verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolares y cuadrupolares, respectivamente: para el una NP de oro de $a = 25$ nm inmersa en agua, la SP-SPR dipolar se

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

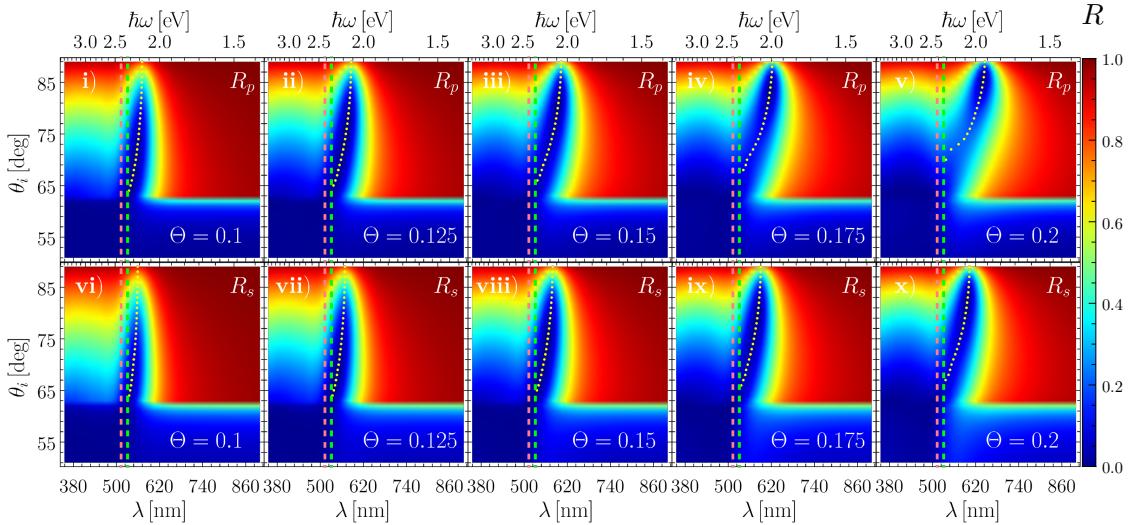


Fig. 2.10: Gráficas de reflectancia de una monocapa de NPs esféricas de oro de radio $a = 25$ nm en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Las gráficas en el renglón superior [i] – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi] – x)] para polarización s , donde se consideraron los valores de fracción de cubierta $\Theta = 0.1, 0.125, 0.15$ y 0.2 . Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar en $\lambda = 531$ nm y cuadrupolar en $\lambda = 513$, respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

localiza en $\lambda = 531$ nm y la cuadrupolar en 513 nm, como se observa en la Fig. 2.10. Los puntos amarillos corresponden al modo colectivo.

A diferencia de los cálculos de la reflectancia de una monocapa de NPs con una función dieléctrica tipo Drude analizada en la sección 2.1.2, en donde sólo se presentaron excitaciones al rededor de las SP-SPRs y el modo colectivo a longitudes de onda mayores a las de las SP-SPRs, los cálculos de la monocapa de NPs de oro muestran excitaciones a valores de λ menores a las de las SP-SPRs (líneas verticales punteadas), las cuales corresponden a excitaciones no plasmónicas, es decir, a contribuciones de transiciones de electrones ligados. Sin embargo, dado que el modo colectivo se excita a energías menores a las de las transiciones interbanda, su contribución no afecta a la excitación colectiva y ésta aún es apreciable. Para ambas polarizaciones, en las gráficas i), ii), vi) y vii), correspondientes a $\Theta = 0.1$ y 0.15 , el modo colectivo tiende a la SP-SPR dipolar para ángulos de incidencia cercanos al ángulo crítico θ_c , sin embargo para valores de Θ mayores, no es apreciable ningún mínimo cerca θ_c ; por ejemplo para $\Theta = 0.2$ para polarización p a $\lambda = 531$ nm (línea punteada vertical verde) hay un mínimo en la reflectancia a $\theta \approx 75^\circ$, mientras que para s lo hay en 65° . La excitación colectiva para el oro para polarización p no tiende a la longitud de onda del SP-SPR dipolar para $\theta_i \approx \theta_c$ debido al ensanchamiento de otras resonancias al crecer la cantidad de material que conforma la monocapa, es decir aumentar la fracción de cubierta, razón por la que se traslanan las resonancias. Que la polarización s el modo colectivo tenga un comportamiento más semejante al de las SP-SPR dipolares, comparado a p , concuerda con el comportamiento observado para el análisis de NPs con una función dieléctrica tipo Drude.

La reflectancia de una monocapa de NPs con las mismas características que las de la Fig. 2.10 pero con NP esféricas de plata de radio $a = 35$ nm (para poder sintonizar las resonancias más cerca del espectro visible), se grafica en la Fig. 2.11, en donde la SP-SPR dipolar corresponde a la línea vertical verde en $\lambda = 430$ nm y la cuadrupolar, a la líneas vertical rosa en $\lambda = 375$ nm.

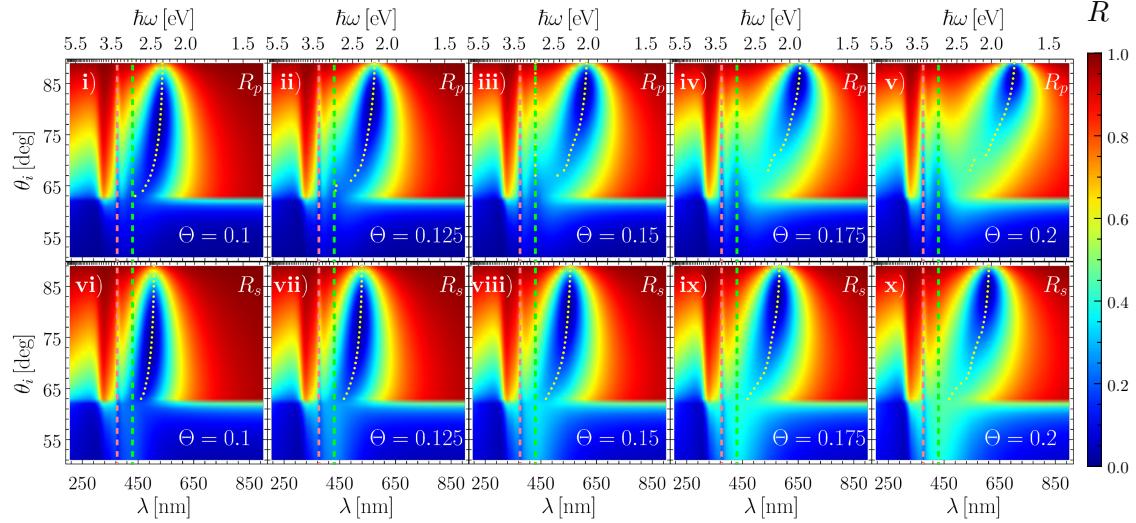


Fig. 2.11: Gráficas de reflectancia de una monocapa de NPs esféricas de plata de radio $a = 35$ nm en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior). Las gráficas en el renglón superior [i) – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi) – x)] para polarización s , donde se consideraron los valores de fracción de cubierta $\Theta = 0.1, 0.125, 0.15$ y 0.2 . Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar en $\lambda = 430$ nm y cuadrupolar en $\lambda = 375$, respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPR dipolar.

Al igual que para la monocapa de NPs de oro, se aprecian excitaciones no plasmónicas en valores de λ menores a la de las SP-SPRs sin embargo, para la plata estas excitaciones están separadas de las plasmónicas, como se observa por la presencia de la región roja, al rededor de los 350 nm, en donde $R \approx 1$.

Para una monocapa de NPs de plata, el modo colectivo también es apreciable, al igual que con el oro o con NPs con una función dieléctrica tipo Drude, siendo más parecida su respuesta al de las últimas. Como para la plata las excitaciones no plasmónicas están más alejadas de las SP-SPRs, en comparación con el oro, la resonancia dipolar de partícula individual (línea punteada vertical verde) se aprecia para polarización p para fracciones de cubierta mayores a 0.125 [gráficas ii)–v)], mientras que para polarización s , la SP-SPR dipolar no es apreciable para ningún valor de Θ ; la SP-SPR cuadrupolar (línea punteada vertical rosa) es apreciable para todos los valores de Θ a ambas polarizaciones. Otra semejanza entre la monocapa de NPs de plata y la de NPs cuya función dieléctrica está dada por el modelo de Drude, es el límite del modo colectivo cuando θ_i tiende a θ_c , en donde la longitud de onda de excitación corresponde del modo colectivo corresponde a la de la SP-SPR dipolar.

Tanto para la monocapa de NPs de oro, como de plata, la reflectancia a las longitudes de onda del modo colectivo (puntos amarillos en las Figs. 2.10 y 2.10) para un valor de Θ y a fijos, es menor para ángulos de incidencia rasantes ($\theta_i \lesssim 90^\circ$). Adicionalmente, el ancho de la resonancia a ángulos rasantes es menor en comparación a ángulos menores a 80° por lo que localizar al modo colectivo, y emplearlos en el biosensado, sería más sencillo. Sin embargo, en la medición experimental de la reflectancia, el área del haz empleado se deforma al incidir a la interfaz entre sustrato y la matriz/monocapa de NPs como $A = A'/\cos \theta_i$, en donde A es el área del haz al incidir en la interfaz entre el sustrato y la matriz/monocapa de NPs, y A' es la sección transversal del haz antes de incidir en la interfaz (ver Fig. 1.4), por lo que el área de sensado

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

se extiende. Para emplear al modo colectivo en el sensado, se restringe el valor de $\theta_i \leq 80^\circ$, en donde el área aumenta en un factor de 5.7.

Dentro de los cálculos de la reflectancia de las monocapas de NPs de oro y de plata, una diferencia es el valor de θ_i al cual se comienza a excitar el modo colectivo, una vez escogido Θ , que en el caso del oro para $\Theta = 0.15$ es a $\theta_i \approx 65^\circ$. Para analizar este comportamiento, se grafican en la Fig. 2.12 cortes de la reflectancia graficada en las Figs. 2.10 (para las NPs de oro) y 2.11 (para las de plata) a $\theta_i = 65^\circ$. Asimismo, se grafican en la Fig. 2.13 cortes de la reflectancia para ambas monocapas a $\theta_i = 75^\circ$, ángulo que deforma el área del haz en un factor de 3.8 y en donde la reflectancia, evaluada a las longitudes de onda del modo colectivo para todos los casos de Θ estudiados en las Figs. 2.10 y 2.11, es menor a 0.4, permitiendo que el modo colectivo sea empleado en biosensores. En ambas figuras, los paneles izquierdos corresponden a los cálculos para la monocapa de NPs de oro y los derechos a los de NPs de plata, mientras que los paneles superiores corresponden a la reflectancia en polarización p y los inferiores a polarización s . Las líneas punteadas verticales verdes corresponden a la SP-SPR dipolar que para las NP de oro se localiza a 531 nm y para las de plata a 430 nm; la SP-SPR cuadrupolar (líneas punteadas verticales rosas) se localizan a 513 nm y a 370 nm para las NPs de oro y plata, respectivamente.

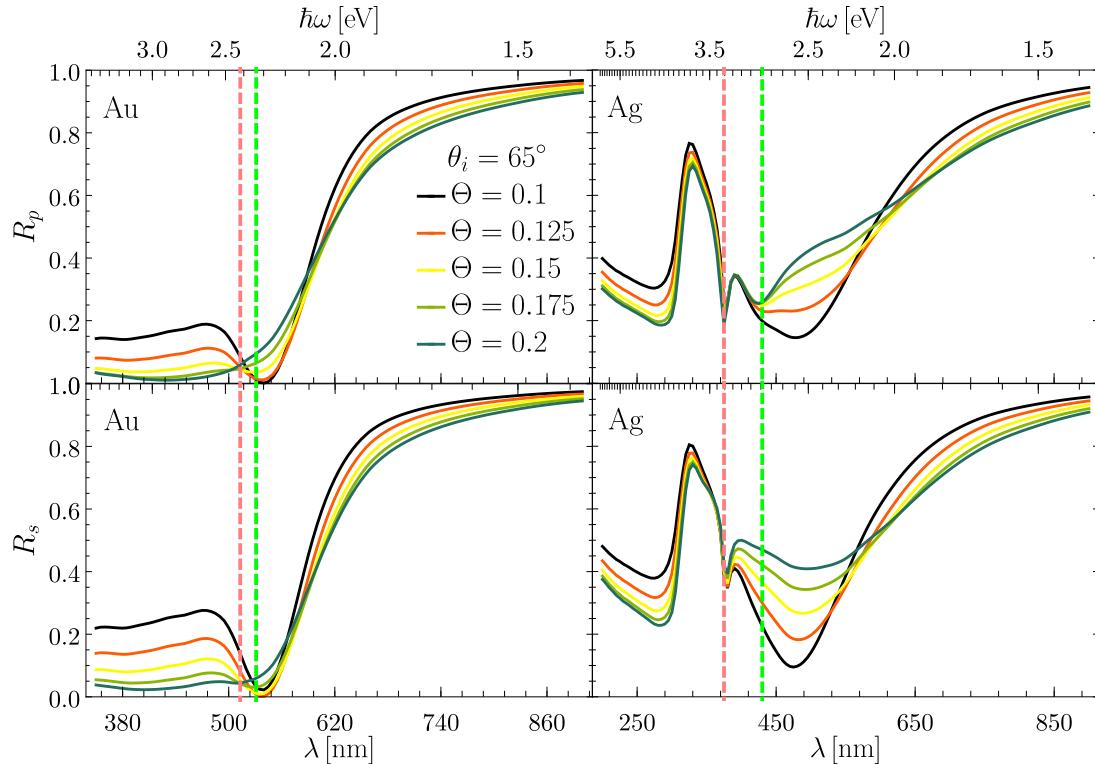


Fig. 2.12: Cortes a $\theta_i = 65^\circ$ de las gráficas de reflectancia en configuración ATR de una monocapa de NPs esféricas de oro de radio $a = 25$ nm (Fig. 2.10) y de plata de $a = 35$ nm (Fig. 2.11) como función de la longitud de onda λ (escalainferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los paneles izquierdos corresponden a los cálculos para la monocapa de NPs de oro y los derechos a los de NPs de plata; los paneles superiores corresponden a la reflectancia en polarización p y los inferiores a polarización s . La SP-SPR dipolar (líneas punteadas verticales verdes) para la NP de oro se localiza a 531 nm y la de la NP de plata a 430 nm, mientras la SP-SPR cuadrupolar (líneas punteadas verticales rosas) se localizan a 513 nm y a 370 nm para las NPs de oro y plata, respectivamente.

En la Fig. 2.12 la reflectancia para el oro a $\Theta = 0.2$ (línea sólida turquesa) a ambas polarizaciones no presenta la excitación del modo plasmónico a $\lambda > 531$ nm y tampoco lo hace

a $\Theta = 0.175$ para polarización p pero sí para polarización s , en donde la longitud de onda de excitación del modo colectivo corresponde con la de la SP-SPR dipolar. Al considerar $\Theta = 0.1$ (línea negra) y 0.125 (línea naranja) se cumple que la longitud de onda de excitación del modo colectivo es $\lambda^{exc} = 540\text{nm}$ y que la reflectancia a evaluada en λ^{exc} es $R_p \approx 0$, mientras que para polarización s con $\Theta = 0.1$ se cumple que $R_s(\lambda^{exc}) \approx 0.02$ y, para $\Theta = 0.125$, $R_s(\lambda^{exc}) \approx 0$; para los valores intermedios de Θ la reflectancia a las longitudes de onda del modo colectivo comienza a aumentar.

Para la monocapa de NPs de plata, la reflectancia a $\theta_i = 65^\circ$, a todos los valroes de Θ , presenta un mínimo a 370 nm (línea punteada vertical rosa) que corresponde a la SP-SPR cuadrupolar para las NPs de plata empleadas. La excitación dipolar de partícula individual a 430 nm sólo es apreciable como mínimos en la reflectancia a polarización p con $\Theta \geq 0.15$, para valores de fracción de cubierta menores, y para polarización s , esta excitación puede observarse, no como un mínimo en R , sino como un punto estacionario, es decir, el modo colectivo y la SP-SPR dipolar se empalman, cambiando la forma del pico de ambas resonancias. Los valores de reflectancia para la monocapa de NPs de plata considerando $\theta_i = 65^\circ$ son mayores al aumentar Θ , y siempre mayores a 0.2 a diferencia de los resultados con NPs de oro en donde se obtuvieron valores cercanos a cero. Adicionalmente el modo colectivo se corre al rojo al crecer Θ , comportamiento observado en los resultados con NPs con una función dieléctrica tipo Drude pero que no es apreciable para la reflectancia a 65° de una monocapa de NPs de oro.

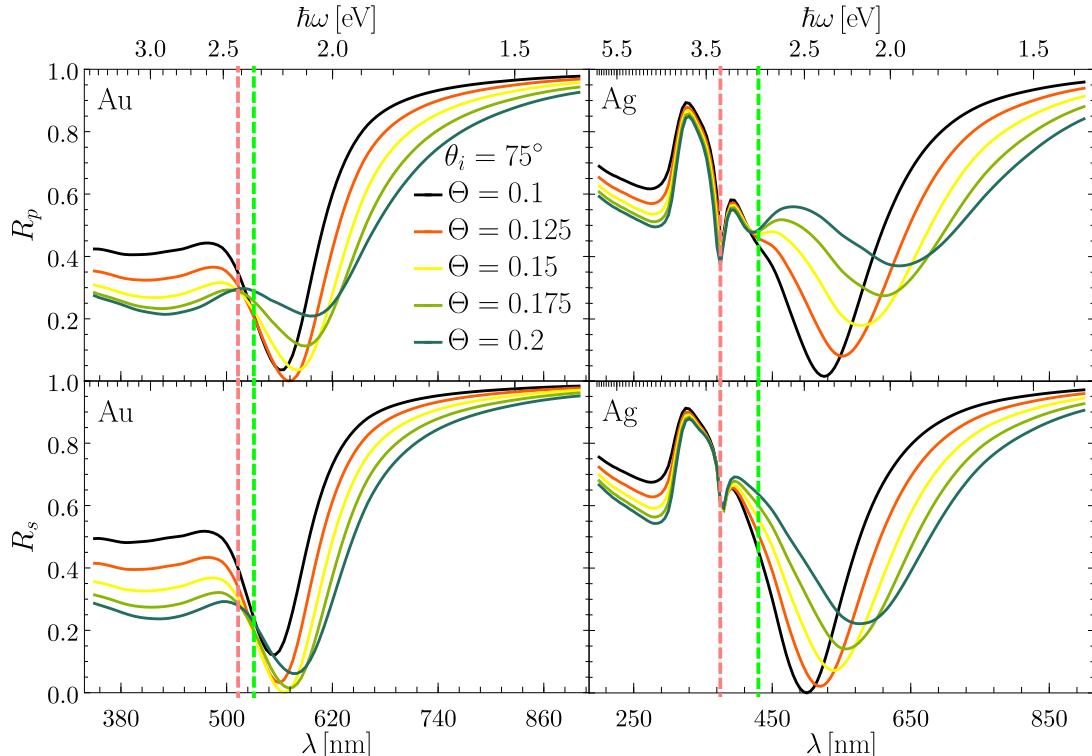


Fig. 2.13: Cortes a $\theta_i = 75^\circ$ de las gráficas de reflectancia en configuración ATR de una monocapa de NPs esféricas de oro de radio $a = 25\text{ nm}$ (Fig. 2.10) y de plta de $a = 35\text{ nm}$ (Fig. 2.10) como función de la longitud de onda λ (escalainferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los paneles izquierdos corresponden a los cálculos para la monocapa de NPs de oro y los derechos a los de NPs de plata; los panles superiores corresponden a la reflectancia en polarización p y los inferiores a polarización s . La SP-SPR dipolar (líneas punteadas verticales verdes) para la NP de oro se localiza a 531 nm y la de la NP de plata a 430 nm, mientras la SP-SPR cuadrupolar (líneas punteadas verticales rosas) se localizan a 513 nm y a 370 nm para las NPs de oro y plara, respectivamente.

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

En contraste con los cortes a $\theta_i = 65^\circ$ (Fig. 2.12), la reflectancia para $\theta_i = 75^\circ$ (Fig. 2.13) tanto para la monocapa de NPs de oro, como de plata, el modo colectivo es apreciable a longitudes de onda mayores a la de la SP-SPR dipolar, además de haberse corrido al rojo respecto en todos los casos. Para la monocapa de NPs de oro (paneles izquierdo), la longitud de onda de excitación del modo colectivo λ^{exc} para $\Theta = 0.1$ se localiza a 570 nm y a 550 nm para polarización p y s , respectivamente, mientras que para $\theta_i = 75^\circ$ se localizaba a 540 para ambas polarizaciones. Sin embargo, el valor de la reflectancia a λ^{exc} aumentó para ambas polarizaciones hasta un orden de magnitud en comparación al resultado obtenido para $\theta_i = 65^\circ$. En cambio, para la monocapa de NPs de plata, para $\Theta = 0.1$ a polarización p , el modo colectivo se corrió a $\lambda^{exc} = 490$ nm al evaluarse en $\theta_i = 75^\circ$, mientras que para $\theta_i = 65^\circ$ se localizaba en 470 nm; para polarización s , el modo colectivo a 75° se encuentra a $\lambda^{exc} = 470$ y a 65° a 455; adicionalmente $R(\lambda^{exc}) \approx 0$ para $\theta_i = 75^\circ$, es decir, que es menor en comparación al caso de $\theta_i = 65^\circ$. El corrimiento al rojo de λ^{exc} es un comportamiento observado para todos los valores de Θ para ambas monocapas.

Otra característica compartida por todos los casos estudiados de Θ , al comparar los cortes para $\theta_i = 65^\circ$ (Fig. 2.12) y para $\theta_i = 75^\circ$ (Fig. 2.13), es una mejor definición del pico de la resonancia, así como su forma, como se observa al comarcar los resultados para la monocapa de NPs de plata para los dos ángulos de incidencia escogidos, sobre todo para el caso de $\Theta = 0.2$. De forma contraria, los valores de la reflectancia a λ^{exc} no sigue un comportamiento análogo la plata con el oro: para las NPs de oro, $R_p \approx 0$ cuando $\Theta = 0.125$ (línea naranja) y $R_s \approx 0$ para $\Theta = 0.15$ (línea amarilla) mas para las NPs de plata $R \approx 0$, para ambas polarizaciones, cuando $\Theta = 0.1$ (línea negra). Es decir, para los valores de fracciones de cubierta Θ escogidos, considerando NPs de oro de 25 nm y de plata de 35 nm, la optimización de la monocapa para el biosensado es distinta.

Para determinar si los radios escogidos para las NPs de oro y de plata son los óptimos para el empleo del modo colectivo en el sensado, se presentan en la Fig. 2.14 gráficas de la reflectancia para una monocapa de NPs de oro, inmersa en un medio con $n_m = 1.5$ y soportada por un sustrato con $n_s = 1.5$ en configuración ATR. La fracción de cubierta de la monocapa es de $\Theta = 0.125$, escogida con base en los resultados calculados en las Figs. 2.12 y 2.13, y donde se varían los radios de las NPs al rededor de 35 nm, es decir, $a = 15$ nm, 20 nm, 25 nm, 30 nm y 35 nm, siendo entonces las SP-SPR dipolares (líneas punteadas verticales verdes) 525 nm, 527 nm, 531 nm, 535 nm y 541 nm para cada radio, respectivamente, y las cuadrupolares (líneas punteadas verticales rosas) 513 nm para $a = 15$ nm, 20 nm y 25 nm, y 514 nm para $a = 30$ nm y 35 nm; el modo colectivo se representa mediante los punto amarillos.

En la Fig. 2.14 se observa la tendencia identificada con la monocapa de NPs con una función dieléctrica tipo Drude al variar el tamaño de las NPs: a radios a mayores, el modo colectivo se corre al rojo y el ancho de la resonancia aumenta; conforme el radio disminuye, el modo colectivo tiende a reproducir a la SP-SPR dipolar. Al comparar la respuesta EM de la monocapa de NPs de oro ante variaciones de fracción de cubierta (Fig. 2.10) se observa que el modo colectivo (puntos amarillos) a la longitud de onda de la SP-SPR dipolar (línea punteada verde) se excita a un ángulo de incidencia θ_i para cada valor de Θ mas este valor no cambia para distintos valores de a , como se observa en la Fig. 2.14, en donde para ambas polarizaciones, el modo colectivo es apreciable para valores de λ mayores o iguales a la del SP-SPR dipolar a partir de $\theta_i \approx 65^\circ$.

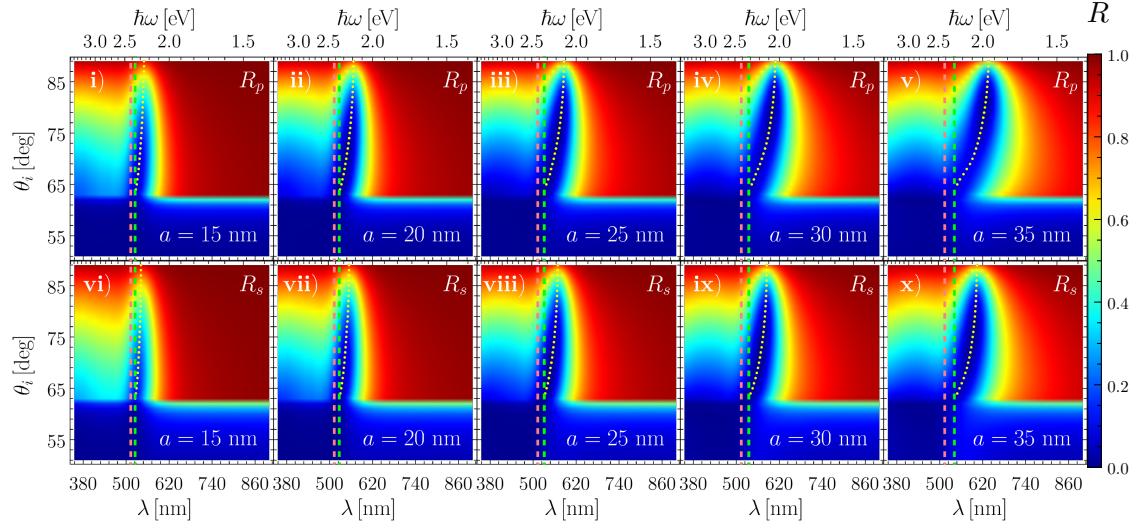


Fig. 2.14: Gráficas de reflectancia de una monocapa de NPs de oro en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Las gráficas en el renglón superior [i) – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi) – x)] para polarización s , donde se consideró una fracción de cubierta $\Theta = 0.123$ y NPs de radio a : 20 nm, 25 nm, 30 nm y 35 nm. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar, respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

En la Fig. 2.15 se presentan los cálculos de la reflectancia de una monocapa de NPs de plata, inmersa en un medio con $n_m = 1.5$ y soportada por un sustrato con $n_s = 1.5$ en configuración ATR. Se considera $\Theta = 0.1$, según el análisis de las Figs. 2.12 y 2.13, y los radios de las NPs al rededor de 35 nm, es decir, $a = 30$ nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm y 50 nm, siendo entonces las SP-SPRs dipolares (líneas punteadas verticales verdes) 417 nm, 430 nm, 444 nm, 459 nm y 479 nm para cada radio, respectivamente, y las cuadrupolares (líneas verticales punteadas rosas) 373 nm, 376 nm, 379 nm, 383 nm y 388 nm, respectivamente; el modo colectivo se representa mediante los punto amarillos.

La reflectancia de una monocapa de NPs de plata (Fig. 2.15) para $\lambda \approx 300$ nm es cercana a la unidad para todos los radios a considerados, comportamiento que también se observó en la Fig. 2.11 cuando se varió Θ . Esta característica, presente sólo para la plata, puede emplearse para la caracterización del material empleado para las NPs de una monocapa. Para las longitudes de onda de las SP-SPRs, las excitaciones cuadrupolares (líneas verticales punteadas rosas) son más apreciables que las dipolares, para $\theta_i > \theta_c \approx 62.5^\circ$. Finalmente, respecto al modo colectivo (puntos amarillos en la Fig. 2.15) su comportamiento es semejante al observado para el oro en la Fig. 2.14: al aumentar el radio de las NPs, el modo colectivo es más apreciable y se corre hacia el rojo, efecto que se aprecia más para polarización p que para s sin embargo, el ensanchamiento del modo colectivo es más notorio que en el caso de las NPs de oro debido a que el radio de las NPs es mayor para las NPs de plata simuladas.

Para comparar los resultados de la reflectancia de una monocapa de NPs de oro y de plata para las NPs, se grafican en la Fig. 2.16 cortes a $\theta_i = 65^\circ$ y en la Fig. 2.17 a 75° de la reflectancia R de las Figs. 2.14 y 2.15 con la finalidad de observar en qué longitud de onda se sintoniza el modo colectivo a los valores de θ_i seleccionados, así como el ancho de su resonancia, y escoger los parámetros óptimos para le biosensado. Tanto en la Fig. 2.16, como en la Fig. 2.17, los paneles

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

izquierdos corresponden a los cálculos para una monocapa de NPs de oro con $\Theta = 0.125$ y los derechos para una de plata con $\Theta = 0.1$, y los paneles superiores a polarización p y los inferiores a s .

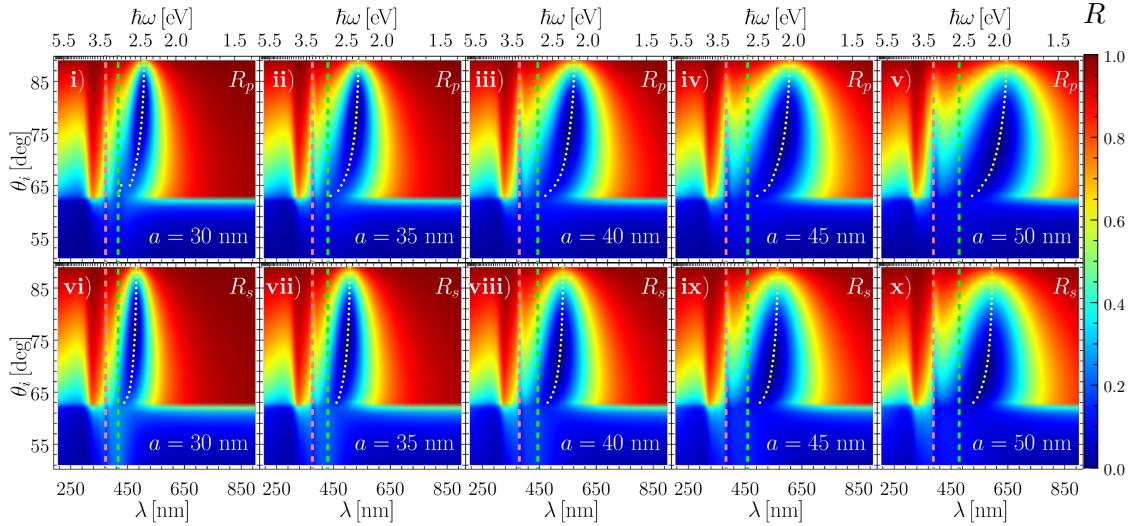


Fig. 2.15: Gráficas de reflectancia de una monocapa de NPs de plata en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior), así como de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Las gráficas en el renglón superior [i) – v)] muestran los resultados para polarización p y las del renglón inferior [vi) – x)] para polarización s , donde se consideró una fracción de cubierta $\Theta = 0.1$ y NPs de radio a : 30 nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm y 50 nm. Las líneas verticales punteadas verdes y rosas corresponden a las SP-SPRs dipolar y cuadrupolar, respectivamente. Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

Los cálculos de la reflectancia de la monocapa de NPs de oro a $\theta_i = 65^\circ$ y considerando ambas polarizaciones (paneles izquierdos de la Fig. 2.16) muestran que el ancho de la excitación del modo colectivo disminuye al disminuir el radio de las NPs. Por ejemplo al comparar el resultado para $a = 15$ nm (línea negra) y 25 nm (línea amarilla) a 530 nm. Asimismo, la presencia del modo colectivo es menos evidente para los radios mayores, como se observa para $a = 35$ nm (línea turquesa), en donde el modo colectivo se centra en $\lambda^{exc} \approx 550$ nm para ambas polarizaciones sin embargo, para $\lambda < \lambda^{exc}$ $R < 0.1$ por lo que el modo colectivo no es tan apreciable como para el caso de $a = 20$ nm (línea naranja) en donde $R \approx 0$ en $\lambda^{exc} \approx 530$ nm y en donde para $\lambda < \lambda^{exc}$ $R \approx 0.2$. Es decir, para ángulos cercano al ángulo crítico, las NPs de oro de menor tamaño son más aptas para el biosensado, así como valores de Θ cercanos a 0.125.

Al observar la reflectancia de la monocapa de NPs de plata (paneles derechos), el efecto del ensanchamiento del modo colectivo, así como el corrimiento al rojo es más evidente comparado al caso de NPs de oro (paneles izquierdos). Esto se debe a que los valores considerados para los radios de las NPs fueron mayores que para el oro. Para polarización s (panel inferior derecho) el ancho del modo colectivo para un radio de $a = 30$ nm (línea negra) se localiza en $\lambda^{exc} \approx 450$ nm y tiene un ancho de $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 80$ nm, mientras que para un radio de 50 nm (línea turquesa), el modo colectivo se excita a $\lambda^{exc} \approx 500$ nm y $\Delta\lambda_{FWHM} \approx 120$ nm, es decir, 1.5 veces mayor en comparación al caso con $a = 30$ nm. Para polarización p , considerando NPs de plata, la detección del modo colectivo se complica en comparación al caso de polarización s dado que los valores del $\Delta\lambda_{FWHM}$ son, para cada caso de radio a , al menos 40 nm menores para s que para p . No sólo hay un aumento en el ancho del modo colectivo que depende de la polarización, sino que también la forma de la resonancia se ve afectada por la polarización: para p , los picos de resonancia, a

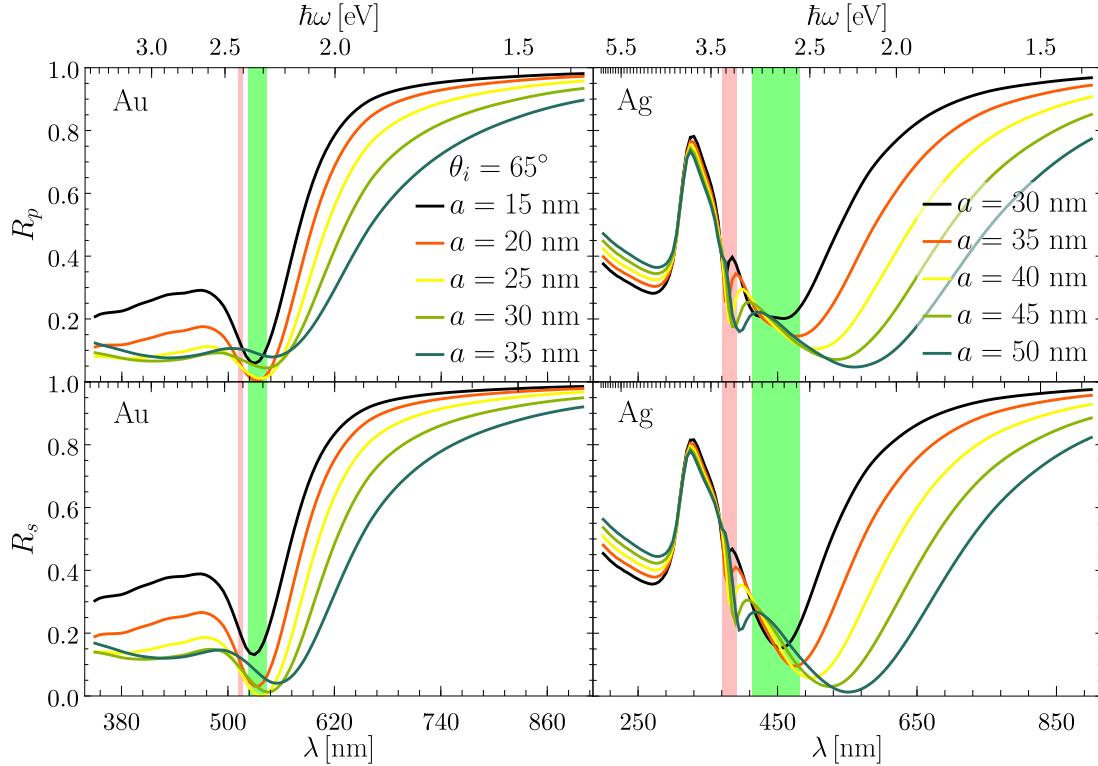


Fig. 2.16: Cortes a $\theta_i = 65^\circ$ de las gráficas de reflectancia en configuración ATR de una monocapa de NPs esféricas de oro con $\Theta = 0.125$ (Fig. 2.14) y de plata con $\Theta = 0.1$ (Fig. 2.15) como función de la longitud de onda λ (escalainferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior). Los paneles izquierdos corresponden a los cálculos para la monocapa de NPs de oro y los derechos a los de NPs de plata; los panles superiores corresponden a la reflectancia en polarización p y los inferiores a polarización s . Los valores de radios a considerados para la monocapa de NPs de oro fueron $a = 15$ nm, 20 nm, 25 nm, 30 nm y 35 nm, localizando las SP-SPR dipolares (región sombreada verde) entre $525 \text{ nm} < \lambda < 541 \text{ nm}$ y las cuadrupolares (región sombreada verde) entre $513 \text{ nm} < \lambda < 514 \text{ nm}$; para la monocapa de NPs de plata se escogieron los radios $a = 30$ nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm y 50 nm, por lo que las SP-SPR dipolares se encuentran entre $417 \text{ nm} < \lambda < 479 \text{ nm}$ y las cuadrupolares $373 \text{ nm} < \lambda < 388 \text{ nm}$.

pesar de estar centrados a los mismos valores de λ^{exc} para el mismo valor de a en polarización s , muestran un comportamiento cualitativo distinto para $\lambda \lesssim \lambda^{exc}$ que $\lambda \gtrsim \lambda^{exc}$, a diferencia de los resultados para s , donde el modo colectivo presenta un comportamiento más simétrico al rededor de λ^{exc} . Las NPs de plata de mayor tamaño y fracciones de cubierta bajas ($\Theta = 0.1$) permiten el empleo de la monocapa para el sensado al escoger ángulos cercanos a θ_c pues el modo colectivo se sintoniza en el espectro visible, además de alcanzar valores de R cercanos a cero y tener formas más definidas, en comparación a valores mayores de Θ , sobre todo en polarización s .

Cuando se varió el parámetro Θ manteniendo el radio de las NPs fijo (Figs. 2.12 y 2.13) se observó que para $\theta_i = 75^\circ$ el modo colectivo tenía una mejor definición en comparación a $\theta_i = 65^\circ$, además de sintonizarse más hacia al rojo y, para los valores de Θ seleccionados, la reflectancia disminuía. Estas características también se observa en la variación del radio de las NPs (Fig. 2.17) en la monocapa con un valor de $\Theta = 0.125$ para las NPs de oro (paneles izquierdos) y de $\Theta = 0.1$ para las de plata (paneles derechos). Al considerar NPs de oro, la reflectancia a longitudes menores a la SP-SPR cuadrupolar (región sombreada rosa) toma valores al rededor de 0.5 lo que contrasta con los valores a las longitudes de onda del modo colectivo λ^{exc} en donde, para polarización p , $R_p(\lambda^{exc}) < 0.025$ para radios de $a \geq 20$ nm (líneas naranja, amarilla, verde y turquesa) y, para s $R_s(\lambda^{exc}) < 0.025$ cuando $a \geq 25$ nm (líneas amarilla, verde

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

y turquesa). Adicionalmente, para los radios $a \geq 25$ nm, que cumplen para ambas polarizaciones que $R(\lambda^{exc}) < 0.025$, el modo colectivo se sintoniza en el intervalo entre 520 nm y 620 nm, y el ancho de la resonancia es de 100 nm para $a = 25$ nm y de 130 nm para $a = 35$ nm. Al tener una respuesta EM semejante para radios entre 25 nm y 35 nm, el modo colectivo presente en una monocapa de NPs de oro, a ambas polarizaciones y considerando $\theta_i = 75^\circ$, puede emplearse en el biosensado ya que errores experimentales en la fabricación de las NPs no modificarían en una forma significativa la respuesta promedio.

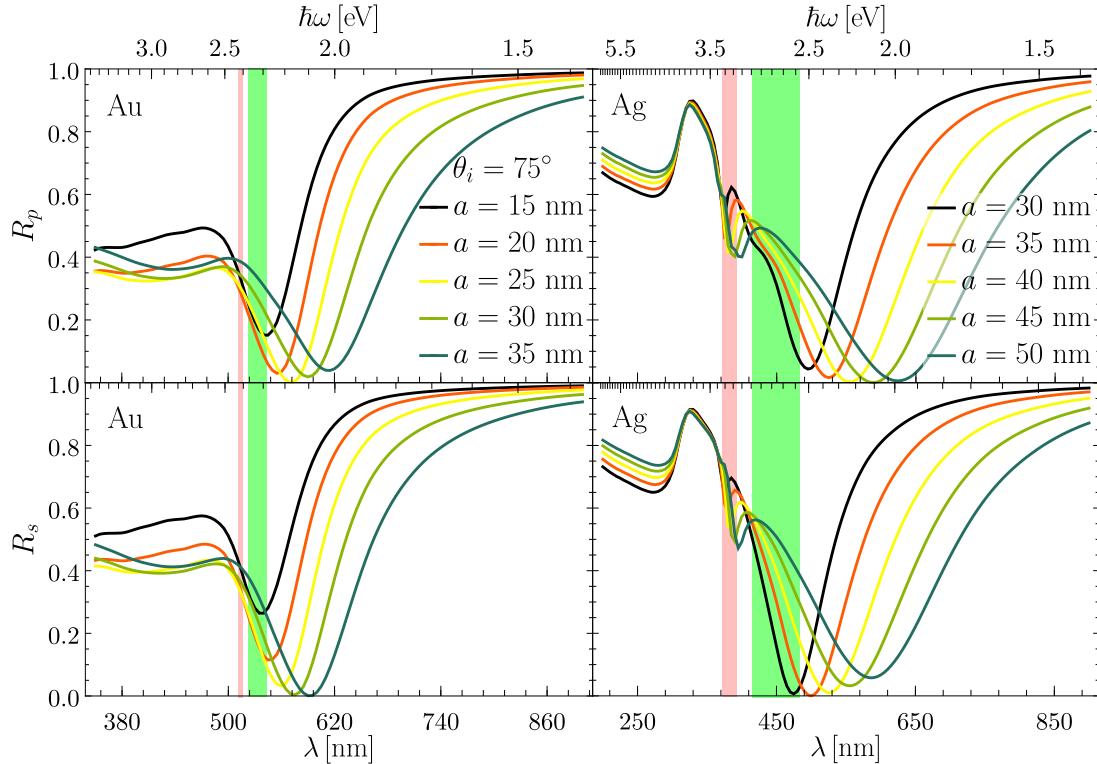


Fig. 2.17: Cortes a $\theta_i = 75^\circ$ de las gráficas de reflectancia en configuración ATR de una monocapa de NPs esféricas de oro con $\Theta = 0.125$ (Fig. 2.14) y de plata con $\Theta = 0.1$ (Fig. 2.15) como función de la longitud de onda λ (escalainferior) y de la energía $\hbar\omega$ [eV] (escalasuperior). Los paneles izquierdos corresponden a los cálculos para la monocapa de NPs de oro y los derechos a los de NPs de plata; los paneles superiores corresponden a la reflectancia en polarización p y los inferiores a polarización s . Los valores de radios a considerados para la monocapa de NPs de oro fueron $a = 15$ nm, 20 nm, 25 nm, 30 nm y 35 nm, localizando las SP-SPR dipolares (región sombreada verde) entre 525 nm < λ < 541 nm y las cuadrupolares (región sombreada verde) entre 513 nm y 514 nm; para la monocapa de NPs de plata se escogieron los radios $a = 30$ nm, 35 nm, 40 nm, 45 nm y 50 nm, por lo que las SP-SPR dipolares se encuentran entre 417 nm < λ < 479 nm y las cuadrupolares 373 nm < λ < 388 nm.

Para la monocapa de NPs de plata, el comportamiento es análogo al observado para el oro. La reflectancia a longitudes de onda menores a la SP-SPR cuadrupolar, la cual puede observarse como mínimos en R al rededor de la región sombreada rosa, es mayor a 0.6 para ambas polarizaciones, sin embargo a las longitudes de onda del modo colectivo λ^{exc} la reflectancia para las NPs de plata es cercana a cero. Por ejemplo, para polarización p (panel superior derecho) para $a = 40$ nm, 45 nm y 50 nm, el modo colectivo se localiza a 500 nm, 530 y 540 nm, respectivamente, y para estos tres casos $R_p \approx 0$. Asimismo, para polarización s (panel inferior derecho) para $a = 30$ nm, 35 nm y 40 nm, el modo colectivo se excita a $\lambda^{exc} = 460$ nm, 470 nm y 480 nm, respectivamente e, igualmente, $R_s \approx 0$. Para las combinaciones de radios y polarización no mencionadas, la reflectancia a las longitudes de ondas del modo colectivo es menor a 0.02.

Los anchos del modo colectivo presente en la monoca de NPs de plata y para los casos donde $R_s \approx R_p \approx 0$, son, para polarización p de 80 nm para $a = 40$ nm (línea amarilla en el panel superior derecho) y 140 nm para $a = 50$ nm (línea turquesa en el panel superior derecho), mientras que para polarización s , $\Delta\lambda_{FWHM}$ está en un rango entre 60 nm, para $a = 30$ nm (línea negra en el panel inferior derecho), y 80 nm, para $a = 40$ nm (línea amarilla en el panel inferior derecho). Al igual que con la monocapa de NPs de oro, empleando NPs de plata, la modo colectivo puede emplearse en el biosensado al considerar $\Theta = 0.1$ y radios de NPs entre 35 nm y 40 nm, pues a $\theta_i = 75^\circ$, la reflectancia a las longitudes de onda del modo colectivo son cercanas a cero para ambas polarizaciones y los valores de λ^{exc} son contrastantes con el resto de la respuesta EM, es decir, al considerar valores distintos para λ .

Con base en las Figs. 2.13 y 2.17, se seleccionan como los mejores parámetros para el biosensado una monocapa de NPs de oro con $\Theta = 0.125$ y radio $a = 30$ nm, y para una monocapa de NPs, $\Theta = 0.1$ y $a = 40$ nm. Con esta elección se garantiza el límite diluido, por lo que las condiciones del CSM se cumplen. Finalmente, para corroborar que le modo colectivo en materiales reales es un modo guiado, como las LSPR reportadas en [7] o como se observó con el CSM al considerar una monocapa de NPs cuyo índice de refracción era descrito por el modelo de Drude. En la Fig. 2.18 se muestran los cálculos de la reflectancia R , la transmitancia T y la suma de éstas ($R + T$) de una monocapa de NPs inmersa en un medio con índice de refracción $n_m = 1.5$ y soportada por un sustrato con índice de refracción $n_s = 1.5$, en función del ángulo de incidencia θ_i , así como de la longitud de onda λ (escala inferior) y de la energía $\hbar\omega$ (escala superior), tanto para polarización p [i)–iii)] como para s [iv)–vi)]. La Fig. 2.18a) corresponde a los cálculos al considerar una monocapa de NPs de oro de radio de 30 nm y con $\Theta = 0.125$, y la Fig. 2.18b) a los de una monocapa de NPs de plata con radios de 40 nm y $\Theta = 0.1$, es decir, los óptimos para emplear el modo colectivo en el biosensado considerando $\theta_i < 80^\circ$.

Los resultados de $R + T$, tanto para la monocapa de NPs de oro como para las de plata, muestran un comportamiento análogo al observado en el caso donde se emplearon las funciones dieléctricas tipo Drude para las NPs de la monocapa: la reflectancia a las longitudes de onda del modo colectivo (puntos amarillos) es cercana a cero sin embargo, no se presenta transmitancia. Dado que la extinción de luz de una partícula esférica de oro de $a = 30$ nm inmersa en un medio con índice de refracción igual a 133, ya sea por medio de absorción o esparcimiento, ocurre a $\lambda = 514$ nm, y no a las longitudes de onda del modo colectivo, la disminución en la reflectancia no puede deberse a la absorción; para una NP de plata de $a = 40$ nm el pico en la eficiencia de extinción se encuentra a 383 nm, por lo que se sigue el mismo razonamiento para el modo colectivo que se empleó para la monocapa de NPs de oro. El modo colectivo, es también un modo guiado, pues no hay transmisión de luz cuando la reflectancia disminuye y tampoco hay procesos de absorción.

El modo colectivo observado en una monocapa de NPs con una función dieléctrica tipo Drude también se manifiesta al emplear las funciones dieléctricas experimentales para el oro y la plata de [13]. Estos dos materiales se han empleado en el biosensado por su biocompatibilidad [38, 39]. Al emplear una monocapa de NPs de oro de radio $a = 30$ nm con una fracción de cubierta $\Theta = 0.125$ y de NPs de plata de $a = 40$ nm y $\Theta = 0.1$ (ver Fig. 2.18) es posible emplear el modo colectivo para el biosensado, considerando un intervalo para el ángulo de incidencia $70^\circ < \theta_i < 80^\circ$ (ver Fig. 2.17). Para evaluar el uso del modo colectivo, se compara en el siguiente capítulo la respuesta del modo colectivo ante variaciones del índice de refracción de la matriz

2. RESULTADOS NUMÉRICOS

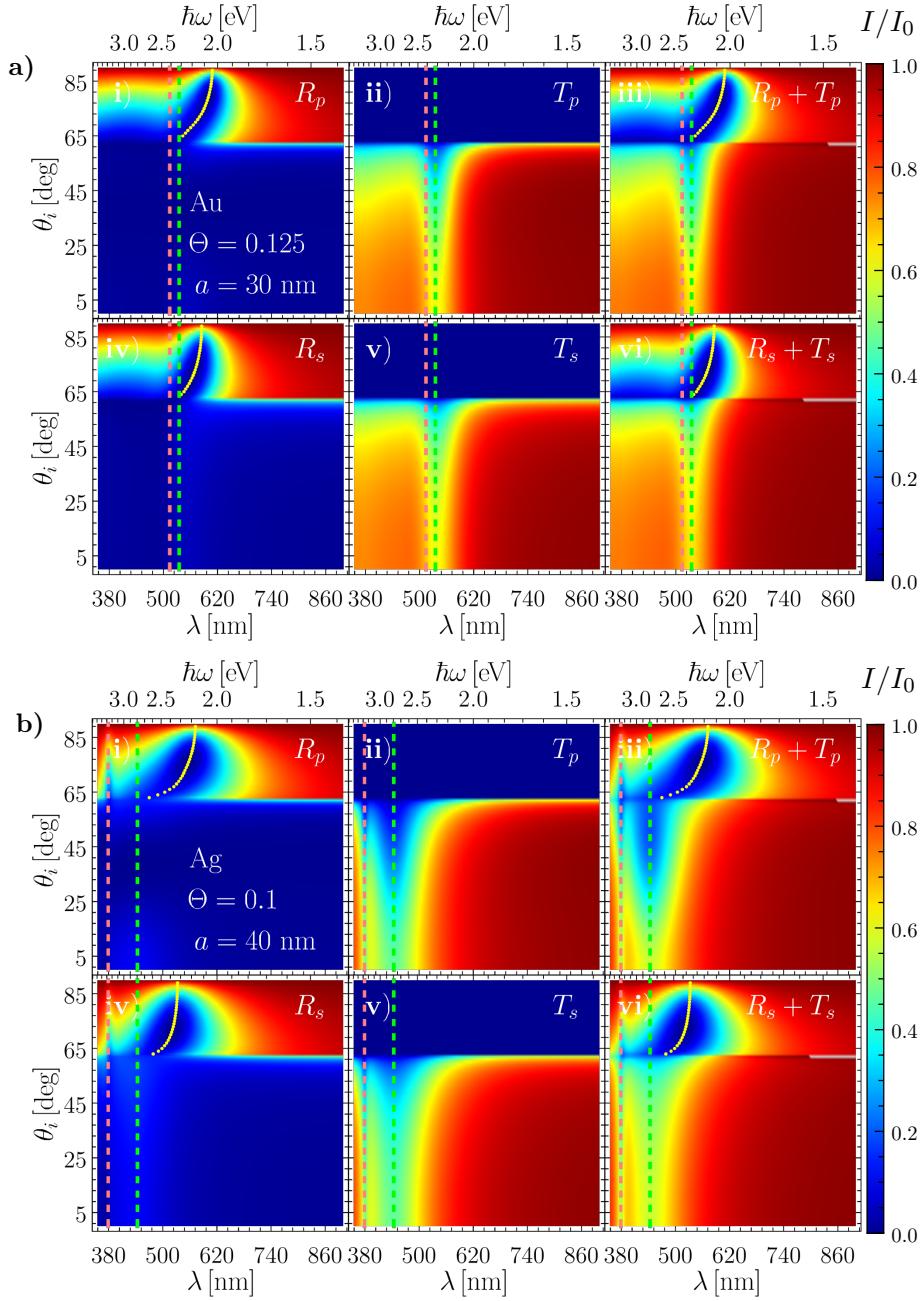


Fig. 2.18: Gráficas de reflectancia R , transmitancia T y la suma de éstas $R + T$ de una monocapa en configuración ATR como función del ángulo de incidencia θ_i y de la longitud de onda λ (escala inferior) así como de la energía del haz incidente en unidades de $\hbar\omega$ (escala superior), para una monocapa con **a)** NPs de oro de radio $a = 30$ nm y fracción de cubierta Θ de 0.125, y **b)** con NPs de plata de radio $a = 40$ nm y $\Theta = 0.1$. Las gráficas en el renglón superior [i] – [ii)] muestran los resultados de reflectancia para polarización p y las del renglón inferior [iv] – [vi)] para polarización s . Las líneas verticales punteadas verdes corresponden a la SP-SPRs dipolar (531 nm y 444 nm para las NPs empleadas de oro y plata, respectivamente), y las rosas a la SP-SPR cuadrupolar (514 nm y 383 nm para las NPs de oro y de plata, respectivamente). Los puntos amarillos corresponden a los mínimos en R , y $R + T$ para ángulos mayores a $\theta_c \approx 62.5^\circ$ y longitudes de onda mayores a la SP-SPRs dipolar.

n_m con la respuesta que tiene el plasmón polaritón de superficie observado para una película de 45 nm de oro y en una de plata de 45 nm, ya que este es el funcionamiento de los sensores

plasmónicos comerciales [7].

Comparación con sensores comerciales

Bibliografía

- [1] D. R. Boverhof, C. M. Bramante, J. H. Butala, S. F. Clancy, M. Lafranconi, J. West y S. C. Gordon. Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 73(1):137-150, 2015 (véanse páginas 1, 26).
- [2] J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson y G. C. Schatz. Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles. *Accounts of chemical research*, 41(12):1710-1720, 2008 (véase página 1).
- [3] L. Novotny y B. Hecht. *Principles of nano-optics*. Cambridge university press, 2006 (véanse páginas 2, 4, 26, 27, 34, 38, 40).
- [4] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed y M. A. El-Sayed. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of chemical research*, 41(12):1578-1586, 2008 (véanse páginas 2, 40, 63).
- [5] M. I. Stockman. Nanoplasmonics: the physics behind the applications. *Phys. Today*, 64(2):39-44, 2011 (véanse páginas 2, 30, 40).
- [6] S. A. Maier. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007 (véanse páginas 2, 30, 32-36, 38).
- [7] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy y A. V. Zayats. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *Nature materials*, 8(11):867-871, 2009 (véanse páginas 2-4, 35, 51, 61, 63, 73, 75).
- [8] A. Danilov, G. Tselikov, F. Wu, V. G. Kravets, I. Ozerov, F. Bedu, A. N. Grigorenko y A. V. Kabashin. Ultra-narrow surface lattice resonances in plasmonic metamaterial arrays for bio-sensing applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 104:102-112, 2018 (véanse páginas 2-4, 51, 55, 61, 63).
- [9] R. Atkinson, W. R. Hendren, G. A. Wurtz, W. Dickson, A. V. Zayats, P. Evans y R. J. Pollard. Anisotropic optical properties of arrays of gold nanorods embedded in alumina. *Physical Review B*, 73(23):235402, 2006 (véase página 2).
- [10] A. Sihvola. *Electromagnetic mixing formulas and applications*, número 47. Iet, 1999 (véase página 2).
- [11] A. Reyes-Coronado, G. Morales-Luna, O. Vázquez-Estrada, A. García-Valenzuela y R. G. Barrera. Analytical modeling of optical reflectivity of random plasmonic nano-monolayers. *Optics Express*, 9594:6697-6706, 2018. ISSN: 10944087. DOI: [10.1364/OE.26.012660](https://doi.org/10.1364/OE.26.012660) (véanse páginas 4, 40, 41, 44, 45, 51).
- [12] C. F. Bohren y D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998 (véanse páginas 4, 14, 16, 17, 22-24, 36-38).

BIBLIOGRAFÍA

- [13] P. B. Johnson y R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12):4370, 1972 (véanse páginas [4](#), [26](#), [28-30](#), [36](#), [63](#), [73](#)).
- [14] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Pearson, 2013 (véanse páginas [7-9](#), [12](#)).
- [15] E. Hecht. *Optics*. Addison Wesley, 4th ed. Edición, 1998 (véanse páginas [8](#), [9](#), [11-13](#), [35](#), [49](#)).
- [16] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. John Wiley & Sons, 3rd ed. Edición, 1999 (véanse páginas [8](#), [16](#)).
- [17] A. Kwan, J. Dudley y E. Lantz. Who really discovered snell's law? *Physics World*, 15(4):64, 2002 (véase página [10](#)).
- [18] H. Ibach y H. Lüth. *Solid-state physics: an introduction to principles of material science*. Springer, 2003 (véase página [14](#)).
- [19] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3):377-445, 1908. ISSN: 15213889. DOI: [10.1002/andp.19083300302](https://doi.org/10.1002/andp.19083300302) (véanse páginas [14](#), [24](#), [26](#)).
- [20] H. Horvath. Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11):787-799, 2009. ISSN: 00224073. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2009.02.022](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.022) (véanse páginas [14](#), [26](#)).
- [21] L. Tsang, J. A. Kong y K.-H. Ding. *Scattering of electromagnetic waves: theories and applications*. John Wiley & Sons, 2000 (véanse páginas [16](#), [40](#)).
- [22] G. B. Arfken y H. J. Weber. *Mathematical methods for physicists*. Harcourt Academic Press, 2001 (véanse páginas [19](#), [20](#), [23](#), [24](#)).
- [23] U. Kreibig y M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995 (véanse páginas [24](#), [27](#), [28](#), [39](#)).
- [24] C. Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem*, 100(111):3806-3819, 2007 (véanse páginas [26](#), [28](#)).
- [25] R. Gross y A. Marx. *Festkörperphysik*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2014 (véanse páginas [26](#), [27](#)).
- [26] N. Ashcroft y N. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976 (véanse páginas [27](#), [28](#)).
- [27] A. Trügler. *Optical properties of metallic nanoparticles*. Tesis doctoral, Karl-Franzens-Universität Granz, Graz, Alemania, 2011 (véanse páginas [27](#), [35](#)).
- [28] L. J. Mendoza Herrera, D. M. Arboleda, D. C. Schinca y L. B. Scaffardi. Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 116(23), 2014. ISSN: 10897550. DOI: [10.1063/1.4904349](https://doi.org/10.1063/1.4904349) (véanse páginas [28](#), [29](#)).
- [29] V. B. Svetovoy, P. J. Van Zwol, G. Palasantzas y J. T. M. De Hosson. Optical properties of gold films and the Casimir force. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(3):1-12, 2008. ISSN: 10980121. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.035439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035439) (véase página [29](#)).
- [30] C. A. Maciel Escudero. *Linear momentum transfer from swift electrons to small metallic nanoparticles: dipole approximation*. Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, oct. de 2017 (véase página [38](#)).
- [31] J Aizpurua. *Coupling of electrons and electromagnetic surface modes in scanning transmission electron microscopy*. Tesis doctoral, Universidad de País Vasco, País Vasco, España, 1998 (véase página [39](#)).

- [32] M. C. Peña-Gomar, F. Castillo, A. García-Valenzuela, R. G. Barrera y E. Pérez. Coherent optical reflectance from a monolayer of large particles adsorbed on a glass surface. *Applied optics*, 45:626-632, 2006. ISSN: 0003-6935. DOI: [10.1364/AO.45.000626](https://doi.org/10.1364/AO.45.000626) (véase página 40).
- [33] R. G. Barrera, M del Castillo-Mussot, G Monsivais, P Villaseñor y W. L. Mochán. Optical properties of two-dimensional disordered systems on a substrate. *Phys. Rev. B*, 43(17):13819-13826, 1991. DOI: [10.1103/PhysRevB.43.13819](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.13819) (véase página 40).
- [34] R. G. Barrera y A. García-Valenzuela. Coherent reflectance in a system of random mie scatterers and its relation to the effective-medium approach. *JOSA A*, 20(2):296-311, 2003 (véanse páginas 41, 45).
- [35] A. García-Valenzuela, E. Gutiérrez-Reyes y R. G. Barrera. Multiple-scattering model for the coherent reflection and transmission of light from a disordered monolayer of particles. *JOSA A*, 29(6):1161-1179, 2012 (véanse páginas 41, 42, 49).
- [36] E. Gutiérrez-Reyes, A. García-Valenzuela y R. G. Barrera. Overview of an effective-medium approach to the reflection and refraction of light at a turbid colloidal half-space. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 249(6):1140-1147, 2012. ISSN: 03701972. DOI: [10.1002/pssb.201100735](https://doi.org/10.1002/pssb.201100735). URL: www.pss-b.com (véanse páginas 42, 44).
- [37] *Optical Glass Data Sheets*. SCHOTT AG. Mayo de 2019. URL: <https://www.schott.com/d/advanced\optics/ac85c64c-60a0-4113-a9df-23ee1be20428/1.14/schott-optical-glass-collection-datasheets-english-may-2019.pdf> (véase página 54).
- [38] J. H. Fan, W. I. Hung, W. T. Li y J. M. Yeh. Biocompatibility study of gold nanoparticles to human cells. En C. T. Lim y J. C. H. Goh, edición, *13th International Conference on Biomedical Engineering*, páginas 870-873, Berlin, Heidelberg. Springer Berlin Heidelberg, 2009. ISBN: 978-3-540-92841-6 (véanse páginas 63, 73).
- [39] M. Bosetti, A. Massè, E. Tobin y M. Cannas. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity. *Biomaterials*, 23(3):887-92, 2002. ISSN: 0142-9612. URL: [http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11771707](https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11771707) (véanse páginas 63, 73).

Índice alfabético

- Ángulo
crítico, véase Incidencia interna, 12
de Brewster, 11
- Índice de refracción, véase también Función dieléctrica, 8
- Armónicos esféricos vectoriales
 \mathbf{M} y \mathbf{N} , 20
 $\mathbf{M}^{(1)}$ y $\mathbf{N}^{(1)}$, 22
 $\mathbf{M}^{(3)}$ y $\mathbf{N}^{(3)}$, 23
expansión de una onda plana en la base de los, 22
función generadora
solución azimutal de la, 18
solución general, 20
solución polar de la, 19
solución radial de la, 19
función generadora de los, 18
relaciones de ortogonalidad de los, 21
- Armónicos vectoriales, 17
función generadora de los, 17
- Bessel
ecuación esférica de, 19
funciones de Ricatti-Bessel, 24
funciones esféricas de, 19
relaciones de recurrencia de las, 20
- Brewster
ángulo de, 11
- Drude-Sommerfeld
modelo de, 26, 27
constante fenomenológica de
amortiguamiento de bulto γ_∞ , 27
constante fenomenológica para
esferas (γ_a), 28
- ecuación de movimiento, 27
frecuencia de plasma ω_p , 27
- Ecuación
asociada de Legendre, 19
de Helmholtz, 8, 16
de movimiento de un electrón libre,
véase también Drude-Sommerfeld, 27
de onda, 8
esférica de Bessel, 19
- Electrón
libre, 27
masa eféctica del, 27
- Electromagnéticos
campos
condiciones a la frontera de los, 9
condiciones a la frontera de una esfera de los, 22, 23
diadica de campo lejano, 16
lejano, 16, 24
- Esparcimiento
de luz, véase Mie
de Mie, matriz de, 25
matriz de, 16
- Fermi
velocidad de, 27, 28
- Fourier
transformada de, 8
- Fresnel
amplitud, coeficientes de (r, t) , 10
 p , 11
 s , 11
ecuaciones de, 10

ÍNDICE ALFABÉTICO

- Reflectancia (R), 13
Transmitancia (T), 13
Función dieléctrica, 8, 26
Absorción, 14
interbanda, 26
intrabanda, 26
para partículas esféricas, corrección por tamaño de la, 28
tipo Drude, 27
- Hankel, véase Bessel
funciones de Riccati-Bessel, 24
funciones esféricas de, 20
límite asintótico, 22
límite asintótico de las, 24
- Incidencia
externa, 11
interna, 11
- Legendre
ecuación asociada de, 19
funciones asociadas de, 19
funciones π_ℓ y τ_ℓ , 23
funciones π_ℓ y τ_ℓ , ortogonalidad, 23
relaciones de ortogonalidad de las, 19
relaciones de recurrencia de las, 23
polinomios de, 19
- Ley
de la reflexión, 9
de Snell, 9
- Maxwell
ecuaciones de, 7
solución de ondas planas a las, 8
transformada de Fourier de las, 16
- Mie
coeficientes de, 24
expansión multipolar, 24
matriz de esparcimiento de, 25
solución de, 14, 26
campos electromagnéticos dentro de una partícula esférica, 22, 24
- campos electromagnéticos esparcidos por una partícula esférica, 23, 24
- Onda
esférica, 22
evanescente, 27
plana, 8
en la base cartesiana canónica, 8
en la base de los armónicos esféricos vectoriales, 22
en la base esférica canónica, 21
- Ortogonalidad
armónicos esféricos vectoriales, relaciones de, 21
funciones π_ℓ y τ_ℓ , relaciones de, 23
funciones asociadas de Legrende, relaciones de, 19
seno y coseno, relaciones de, 19
- Plano
de esparcimiento, 15
de incidencia, 10
- Polarización
de una onda plana, 10
respecto al plano de esparcimiento, 15
paralela (\parallel), 15
perpendicular (\perp), 15
respecto al plano de incidencia
paralela (p), 10
perpendicular (s), 10
- Poynting
vector de, 9
promedio temporal del, 12
- Reflexión total
atenuada, 51
interna, 12
- Relación de dispersión, 8
de una onda plana, 8
- Riccati-Bessel
funciones de, 24
límite asintótico de las, 24